

VERHALTEN VON ARSEN UND CHROM IN EINEM MIT HOLZSCHUTZMITTELN BELASTETEN BODEN

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer.nat.)
der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Maria Luisa Hopp

Dipl.-Ing. agr.

geboren in Lissabon/Portugal

Bayreuth, 2005

Verhalten von Arsen und Chrom in einem mit Holzschutzmitteln belasteten Boden

Environmental Fate of Arsenic and Chromium in a Soil Contaminated by Wood Preservatives

Erstgutachter: Prof. Dr. Stefan Peiffer

Diese Dissertation entstand im Rahmen des vom Bayerischen Landesamt für Wasserwirtschaft geförderten Forschungsprojektes „Durchführung von Säulenversuchen, Elutionen, Lysimeterversuchen und Stofftransportmodellierungen im Hinblick auf die Verfahrensoptimierung zur Sickerwasserprognose“ (Az. 55-8740.1-2000/BT), das in der Zeit vom 01.10.2000 bis 30.09.2003 am Lehrstuhl für Hydrologie der Universität Bayreuth bearbeitet wurde.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2000 bis April 2005 an der Universität Bayreuth am Lehrstuhl für Hydrologie unter der Betreuung von Prof. Dr. Stefan Peiffer und Prof. Dr. Wolfgang Durner (TU Braunschweig) angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer.nat.).

Promotionsgesuch eingereicht am:	3. Mai 2005
Wissenschaftliches Kolloquium am:	17. Oktober 2005

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. S. Peiffer (Erstgutachter)
Prof. Dr. B. Huwe (Zweitgutachter)
Prof. Dr. E. Matzner (Vorsitzender)
Prof. Dr. H. Frank
Prof. Dr. R. Kempe

Dekan: Prof. Dr. O. Meyer

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	5
1 Auflistung der Einzelarbeiten	7
2 Kurzfassung	9
3 Summary	11
4 Ausführliche Zusammenfassung	13
4.1 Einführung in die Fragestellung	13
4.1.1 Schadensfall Holzimprägnierung	13
4.1.2 Das Verhalten von Arsen und Chrom im Boden	15
4.1.3 Methoden zur Beschreibung der Mobilität von Schadstoffen	20
4.1.4 Ziel dieser Arbeit	23
4.2 Material und Methoden	23
4.3 Ergebnisse	25
4.4 Schlussfolgerungen	29
4.5 Literatur	32
5 Einzelarbeiten	43
A Eignung von Elutionsverfahren zur Abschätzung der Mobilität von Arsen und Chrom	43
B Effect of Fe(II) Treatment on Solid Phase Partitioning of Arsenic and Chromium at a Former Wood Preserving Site	63
C Investigation of Chromium Leaching from <i>in-situ</i> and Packed Soil Columns using Flow Interruption	85
D Mathematische Beschreibung des Arsen- und Chromaustrags aus Bodensäulen	103
E Spatial and Temporal Variability of Arsenic and Chromium in Soil Solution at a Former Wood Preserving Site	119
F Auswirkung einer hydrophoben Bodenoberfläche auf den Stofftransport im Boden	137
6 Darstellung des Eigenanteils	153
Danksagung	155
Erklärung	157

1 Auflistung der Einzelarbeiten

Diese Dissertation wird in kumulativer Form eingereicht und umfasst sechs Einzelarbeiten. Die nachstehende Auflistung gibt einen Überblick über Titel, Autorenschaft und Zustand der Einzelarbeiten. Die Darstellung des Eigenanteils an den Einzelarbeiten erfolgt in einem gesonderten Kapitel.

- | | |
|---|---|
| A | „Eignung von Elutionsverfahren zur Abschätzung der Mobilität von Arsen und Chrom“
<i>Hopp, L. und Peiffer, S.</i>
Eingereicht bei <i>Vom Wasser</i> |
| B | “Effect of Fe(II) Treatment on Solid Phase Partitioning of Arsenic and Chromium at a Former Wood Preserving Site”
<i>Hopp, L., Hunkler, C. and Peiffer, S.</i>
Bereit zur Einreichung |
| C | “Investigation of Chromium Leaching from <i>in-situ</i> and Packed Soil Columns Using Flow Interruption”
<i>Hopp, L. and Durner, W.</i>
In Vorbereitung |
| D | „Mathematische Beschreibung des Arsen- und Chromaustrags aus Bodensäulen“
<i>Hopp, L.</i> |
| E | “Spatial and Temporal Variability of Arsenic and Chromium in Soil Solution at a Former Wood Preserving Site”
<i>Hopp, L., Lipsius, K., Peiffer, S. and Durner, W.</i>
Eingereicht bei <i>Journal of Contaminant Hydrology</i> |
| F | „Auswirkung einer hydrophoben Bodenoberfläche auf den Stofftransport im Boden“
<i>Hopp, L., Buczko, U., Durner, W. und Peiffer, S.</i>
Präsentiert als Poster bei der EGU General Assembly 2004, Nizza |

2 Kurzfassung

Chrom-Kupfer-Arsen-Salze (“chromated copper arsenate”, CCA) werden nach wie vor in großem Umfang als Holzschutzmittel eingesetzt. Obwohl Bodenbelastungen an Standorten ehemaliger Imprägnierwerke, die über die Kontamination von Grund- und Oberflächenwasser ein beträchtliches Risiko für die menschliche Gesundheit und die Umwelt darstellen können, in vielen Ländern dokumentiert sind, haben sich bisher vergleichsweise wenige Studien dem Verhalten von CCA-Holzschutzmitteln in Böden gewidmet. Bisherige Studien haben die ausgeprägte Mobilität von Arsen und Chrom illustriert und legen eine Gefährdung des Grundwassers nahe. In dieser Arbeit wird eine umfassende und systematische Charakterisierung von Mechanismen, die die Bindung und den Transport von Arsen und Chrom in einem durch den konzentrierten Eintrag von Holzschutzmitteln stark belasteten Boden kontrollieren, präsentiert. Die intensive und räumlich hoch aufgelöste Beprobung sowie der Einsatz vielfältiger Methoden erlaubten darüber hinaus eine Evaluierung von Versuchsansätzen zur Abschätzung der Mobilität von Arsen und Chrom.

Die Untersuchungen fanden auf dem Lagerplatz eines ehemaligen Holzimprägnierwerkes in Bayern statt, das vor mehr als 10 Jahren den Betrieb einstellte. Die Belastung des Bodens resultierte aus dem direkten Abtropfen überschüssiger Holzschutzmittelmengen bzw. aus dem Auswaschen mit dem Niederschlag über einen Zeitraum von etwa 70 Jahren. Aus den am Versuchsstandort vorliegenden pleistozänen Flugsanden hat sich ein Podsol entwickelt. Der Lagerplatz weist zwei Besonderheiten auf, die das geochemische Milieu und den Stofftransport entscheidend prägen: (1) Neben CCA-Verbindungen wurden auch Teeröldestillate als Holzschutzmittel eingesetzt. Dieses führte zu der Ausbildung einer hydrophoben Bodenoberfläche. Die daraus resultierende stark punktuelle Infiltration hat gravierende Folgen für Wasserfluss und Stofftransport. (2) Hohe Chromatkonzentrationen im Grundwasser Mitte der achtziger Jahre waren der Anlass für eine oberflächliche Ausbringung von Fe(II)-Sulfat mit dem Ziel der Reduktion und Immobilisierung von Cr(VI). Diese Bodenbehandlung bewirkte eine fundamentale Änderung der Festphasenzusammensetzung der oberflächennahen Bodenschichten.

Auf dem Lagerplatz wurde ein Messfeld ($2,8 \times 4 \text{ m}^2$) eingerichtet und in ein Raster unterteilt. Der Boden wurde bis in eine Tiefe von 200 cm beprobt; dabei wurden sieben Schichten unterschieden. Festphasenkonzentrationen von As und Cr wurden sowohl in Mischproben, die über die gesamte Fläche des Messfeldes gewonnen wurden, als auch in rasterbezogenen Proben bestimmt, so dass die räumliche Variabilität der Gesamtgehalte bewertet werden konnte. Die für die Bindung von As und Cr relevanten Festphasen wurden in selektiven Extraktionen mit Oxalat- und Dithionitlösungen und in pH-Titrationsexperimenten untersucht. Die Mobilisierung von Arsen und Chrom aus der Festphase wurde in verschiedenen standardisierten Elutionsversuchen (z.B. Bodensättigungsextrakt, BoSE), in einem einfachen Säulenversuch und durch die kontinuierliche Beprobung von Sickerwasser *in-situ* über einen Zeitraum von zehn Monaten charakterisiert. Sickerwassersammler wurden in zwei Tiefen, 100 und 150 cm, in jeweils vier Parallelen installiert. Zu den Freilandarbeiten gehörten weiterhin die Untersuchung der Hydrophobizität des Bodens und die Durchführung eines Farbtracer-Experiments zur Visualisierung dominierender Fließmuster. Die Entnahme von Grundwasser erfolgte aus einer Tiefe von ca. 4,5 m über den Zeitraum von zehn Wochen. Simulationen mit einem numerischen 2D-Transportmodell evaluierten die Konsequenzen der hydrophoben Bodenoberfläche für die Verteilung

und Verlagerung von Stoffen.

Gesamtgehalte von As und Cr nahmen mit der Tiefe ab und lagen zwischen 103 – 384 mg kg⁻¹ As und 168 – 1086 mg kg⁻¹ Cr innerhalb der obersten 65 cm. Die räumliche Variabilität war hoch auf einer Skala von mehreren Dezimetern ($cv(As) = 31-101\%$, $cv(Cr) = 14-126\%$). Auch die Eisengehalte nahmen von 3,5 g kg⁻¹ in der obersten Schicht bis auf 0,5 g kg⁻¹ unterhalb 65 cm ab. Diese für einen Podsol untypische Fe-Verteilung wurde auf die durch die Applikation von Fe(II)-Sulfat erfolgte Anreicherung von Fe im Oberboden zurückgeführt. Die selektiven Extraktionen wiesen auf die Dominanz von gering kristallinen Fe(III)-Hydroxiden hin. Die Bodenbehandlung mit Fe(II)-Sulfat hatte somit zwei Effekte, nämlich die Immobilisierung von Chromat und die Entstehung zusätzlicher Adsorbenten. Aluminium wies die höchsten Gehalte mit 7,3 g kg⁻¹ in der Schicht auf, die dem Bs-Horizont eines Podsols entsprach, und lag hier höchstwahrscheinlich in gering kristallinen Protoimogilitphasen vor, die sich durch ein ausgeprägtes Anionensorptionsvermögen auszeichnen. Der Boden verfügt folglich vor allem in den obersten 65 cm über Bindungskapazität. Cr wurde entweder als Chromat bis in das Grundwasser verlagert oder zu Cr(III)-Hydroxiden und –Oxidhydroxiden innerhalb der obersten Bodenschichten reduziert. Die Ausbringung von Fe(II)-Sulfat stellte einen effektiven Redoxpartner für Chromat bereit und führte zu der Bildung eines gering kristallinen Mischhydroxids $[(Cr_xFe_{1-x})(OH)_3]$. Die Ausfällung einer reaktiven Cr(III)-haltigen Festphase bedeutete eine Erhöhung des Bindungsvermögens des Bodens. As lag als As(V) adsorbiert in innersphärischen Oberflächenkomplexen mit Fe- und Cr-Hydroxiden vor. In den selektiven Extraktionen wurde eine enge Assoziation zwischen As und Al in der dem Bs-Horizont äquivalenten Schicht deutlich. Die pH-Titrationsexperimente unterstützten diese Hypothesen und bestätigten die Existenz einer Cr(III)-haltigen Festphase. Sowohl in den Elutionsversuchen als auch in den Säulenexperimenten zeigte sich eine hohe Auslaugbarkeit von As und Cr über das gesamte beprobte Profil. Die Konzentrationen im BoSE lagen zwischen 68-412 µg L⁻¹ As und 295-915 µg L⁻¹ Cr. Die im Säulenversuch beobachteten Maximalkonzentrationen bewegten sich in dem im BoSE ermittelten Bereich. Der Stoffaustrag aus den Bodensäulen konnte für As mit einem linearen Modell und für Cr mit einer asymptotisch verlaufenden Funktion beschrieben werden. Die Beprobung des Sickerwassers bestätigte die hohe Mobilität der beiden Elemente auch im Freiland; die mittleren Konzentrationen betrugen 167 µg L⁻¹ As und 62 µg L⁻¹ Cr. Die Sickerwasserkonzentrationen variierten räumlich um zwei bis drei Größenordnungen, während die zeitliche Variabilität moderat blieb. Sowohl der BoSE als auch der Säulenversuch waren geeignet, die *in-situ* auftretenden Maximalkonzentrationen abzuschätzen. Das Farbtracer-Experiment offenbarte einen stark präferenziellen Wasserfluss in diesem Boden, der durch die ausgeprägte Hydrophobizität der Bodenoberfläche verursacht wird. Unter diesen Bedingungen ist eine repräsentative Beprobung von Sickerwasser nicht möglich. Die Simulationsstudie zeigte, dass die räumliche Variabilität sowohl der Festphasengehalte als auch der Sickerwasserkonzentrationen dem präferenziellen Transportregime zugeschrieben werden kann. Der präferenzielle Fluss bewirkt in der jetzigen Phase, in der kein Stoffeintrag mehr stattfindet, dass belastete Bodenzonen effektiv umflossen und vor einer Auswaschung geschützt werden. Die Beprobung des Grundwassers illustrierte, dass Cr hinsichtlich einer Verlagerung bis in das Grundwasser nach wie vor ein Problem an diesem Standort darstellt. Die Chromkonzentrationen in den Grundwasserproben lagen zwischen 53 und 326 µg L⁻¹, während As in nur geringen Konzentrationen (< 10 µg L⁻¹) gemessen wurde. Auch nach der Stilllegung von Holzimprägnierwerken kann das Risiko einer Grundwasserkontamination durch Stoffeinträge aus der ungesättigten Bodenzone für viele Jahre fortbestehen.

3 Summary

Chromated copper arsenate (CCA) compounds have widely been used as very effective wood preservatives. Severe soil contaminations at sites of former wood preserving plants, which may pose a serious threat to human health and the environment through the pollution of ground- and surface water, have been reported in many countries. However, only few studies have been published on the environmental fate of CCA components in soils. These studies demonstrated the pronounced mobility of arsenic and chromium and strongly suggest an existing risk of groundwater contamination. This thesis presents a systematic and comprehensive characterisation of processes governing the environmental fate and transport of CCA-derived arsenic and chromium in a heavily contaminated soil of a former wood preserving site. Due to the intensive sampling strategy with spatially high resolution and the implementation of various methods, it was also possible to evaluate techniques that aim at assessing the mobility of pollutants.

The experimental site was located in Central Bavaria, Germany. In this region, the dominant soil types are Podzols that had developed over Pleistocene dune sand. Investigations were conducted on the former drip pad of the impregnation plant where freshly treated wood had been stored for fixation. Contamination of the soil resulted from dripping of surplus preservatives and leaching through precipitation. The plant had been in operation for 70 years; wood preservation ceased more than 10 years ago. The drip pad exhibits two features that are of particular importance for geochemical soil characteristics and the solute transport: (1) Apart from CCA, also creosote had been used as wood preservative resulting in a pronounced water repellency of the surface soil. This phenomenon induces a non-uniform infiltration which has major implications for water flow and solute transport. (2) The detection of high chromate concentrations in the groundwater in the mid eighties prompted remedial actions, including the superficial application of Fe(II) sulphate solution on the drip pad. The objective was the reduction and immobilisation of Cr(VI). This soil treatment fundamentally modified the characteristics of the solid phase.

On the drip pad, an experimental plot was established ($2.8 \times 4 \text{ m}^2$) and divided into a grid. The soil was sampled to a depth of 200 cm. Seven layers were defined. Solid phase concentrations of As and Cr were determined in homogenised soil samples of each layer representing the entire area of the experimental plot as well as in grid-related samples in order to allow for evaluation of spatial variability. The partitioning of As and Cr to solid phases was investigated by selective extractions with ammonium oxalate and dithionite-citrate-bicarbonate, respectively, and by pH titration experiments. The mobilisation of As and Cr was examined by several standardised batch tests (e.g. saturated soil paste SSP), by a simple column experiment, and by continuously sampling soil water *in-situ* over a period of ten months. Soil water samplers were installed in two depths, 100 and 150 cm, respectively, in four replicates each. Field experiments also included the characterisation of the water repellency of the surface soil. A dye tracer experiment after completion of the soil water extraction visualised dominant flow patterns. The groundwater was sampled in a monitoring well adjacent to the experimental plot at a depth of 4.5 m below surface over a period of ten weeks. Simulations with a numerical 2D transport model highlighted the effects of the hydrophobic surface soil on distribution and transport of solutes.

Total solid phase concentrations of As and Cr decreased with depth, ranging from 103 – 384 mg kg⁻¹ and 168 – 1086 mg kg⁻¹, respectively, within the upper 65 cm. Spatial variability on a scale of several

decimetres was high, with coefficients of variation of 31-101% for As and 14-126% for Cr. Total iron concentrations also decreased within the profile from 3.5 g kg⁻¹ in the surface layer to 0.5 g kg⁻¹ below 65 cm. This Fe distribution which is unusual in a Podzol was attributed to the accumulation of Fe in the surface soil due to the application of Fe(II) sulphate. Selective extractions suggested the dominance of poorly crystalline Fe(III) hydroxides. The application of Fe(II)-sulphate, thus, had two effects, the immobilisation of chromate and the formation of additional soil adsorbents. Aluminium showed maximum concentrations of 7.3 g kg⁻¹ in the layer equivalent to the Podzol Bs horizon. The selective extractions indicated the existence of Al as predominantly poorly ordered imogolite-type materials which have been shown to exhibit a pronounced anion sorption capacity. Thus, soil adsorbents were mainly present within the upper 65 cm of the profile. Cr was either transported as chromate into the groundwater as mentioned above or reduced to Cr(III) hydroxides and oxyhydroxides within the surface soil. The application of Fe(II) sulphate introduced an effective redox partner and resulted in the formation of a poorly crystalline solid solution [(Cr_xFe_{1-x})(OH)₃]. Thus, the precipitation of reactive Cr(III)-containing solid phases led to a significant modification of the sorption characteristics of the soil. Arsenic was most likely present as As(V) and adsorbed in inner-sphere surface complexes to Fe- and Cr-hydroxides. The selective extractions suggested a close association between As and Al in the Bs-horizon equivalent layer. The pH titration experiments supported these hypotheses, confirming the occurrence of a Cr(III)-containing solid phase.

The batch tests as well as the column experiments demonstrated the high leachability of As and Cr in surface layers as well as in the subsoil. Concentrations in the extracts of the saturated soil paste ranged from 68 to 412 µg L⁻¹ of As and from 295 to 915 µg L⁻¹ of Cr. Maximum concentrations determined in the column experiments were in the range as those observed in the extracts of the SSP. The solute masses leached from the soil columns could be described with a linear model for As and with an asymptotic function for chromium. The monitoring of soil water concentrations confirmed the high mobility of the two elements, yielding mean concentrations of 167 µg L⁻¹ As and 62 µg L⁻¹ Cr, respectively. Concentrations, however, varied spatially by two to three orders of magnitude whereas temporal variations were moderate. Both the saturated soil paste and the column experiment that was tested within this study were suitable to predict *in-situ* maximum concentrations.

The dye tracer experiment revealed a markedly preferential water flow in this soil, which is induced by the extreme water repellency of the surface soil layer. Under these conditions, a representative sampling of soil water is not possible. The simulation study showed that the spatial variability of solid phase concentrations as well as of concentrations in the liquid phase could be ascribed to the distribution of solutes via preferential flow paths. In the current situation without pollutants being introduced into the soil anymore, contaminated soil zones are effectively bypassed and leaching is considerably reduced as a consequence of the preferential flow regime. The groundwater monitoring illustrated the ongoing groundwater contamination by chromium. Cr concentrations ranged between 53 and 326 µg L⁻¹ whereas As concentrations were below 10 µg L⁻¹. The investigation of the environmental fate of CCA-derived arsenic and chromium at a former wood preserving site that was presented in this study demonstrates that even after the closure of impregnation plants the risk of groundwater contamination may persist for many years.

4 Ausführliche Zusammenfassung

4.1 Einführung in die Fragestellung

Die in dieser Dissertation zusammengefassten Einzelarbeiten charakterisieren Verteilung, Bindungspartner, Mobilität und zeitabhängiges Freisetzungverhalten von Arsen und Chrom in einem mit Holzschutzmitteln belasteten Boden. Bodenbelastungen aus der Holzimprägnierung, die über die Kontamination von Grund- und Oberflächenwasser ein beträchtliches Risiko für die menschliche Gesundheit und die Umwelt darstellen können, sind in vielen Ländern dokumentiert, z.B. in den USA (U.S. EPA, 2005), in Deutschland (GAB, 2005), Österreich (UBA, 2005), Kanada (EC, 2002), Ungarn (Intergeo, 2005) und in Skandinavien (Kitunen et al., 1987; Lindberg et al., 1997; Andersen et al., 1996). Dabei kommt den arsen- und chromhaltigen Holzschutzmitteln (z.B. chromated copper arsenate CCA) aufgrund ihres intensiven und weit verbreiteten Einsatzes einerseits und der auch für den Menschen stark toxischen Wirkkomponenten andererseits ein besonderer Stellenwert zu (Humphrey, 2002). Es ist daher von großer Wichtigkeit, Mechanismen, die Bindung und Transport von Arsen und Chrom in mit Holzimprägnierungsmitteln kontaminierten Böden kontrollieren, und schadensfallspezifische Implikationen benennen und in ihrer umwelt- und gesundheitsgefährdenden Bedeutung einschätzen zu können.

4.1.1 Schadensfall Holzimprägnierung

Holzschutzmaßnahmen sollen eine Wertminderung bzw. Zerstörung von Bauholz verhindern, die durch Feuchtigkeit und Organismen, z.B. Insekten, Bakterien, Pilze und Meerestiere, verursacht werden kann. Vorbeugender Holzschutz umfasst baulich-konstruktive und chemische Maßnahmen (Alfaweb, 1995). Die chemischen Holzschutzmittel enthalten folglich biozide Komponenten. Zu den weit verbreiteten Imprägnierungsmitteln zählen z.B. Chrom-Kupfer-Arsensalze, Steinkohlenteeröledestillate und früher auch Pentachlorphenole. Chrom-Kupfer-Arsensalze (chromated copper arsenate, CCA) werden seit etwa Mitte des letzten Jahrhunderts verwendet und sind das am umfangreichsten eingesetzte Holzschutzmittel (Hingston et al., 2001), weil sie ihre Wirksamkeit im Holz über Jahrzehnte hinweg beibehalten. In den letzten Jahren hat es vermehrt Bedenken gegenüber einem Einsatz von arsen- und chromhaltigen Mitteln gegeben. Daher ist z.B. in den USA, Kanada und Australien mittlerweile die private Nutzung von CCA-behandeltem Holz verboten (U.S. EPA, 2002; PMRA, 2002; APVMA, 2005), und auch in der Europäischen Union wurde das Inverkehrbringen und die Anwendung As-haltiger Holzschutzmittel stark eingeschränkt (Europäische Kommission, 2003).

Nach der Tränkung des Holzes mit Holzschutzmitteln muss das Holz eine gewisse Zeit gelagert werden, um eine optimale Fixierung und damit Auslaugbeständigkeit zu erreichen. Bei Chrom-Kupfer-Arsensalzen, die die Metalle als Oxide (Cr(VI)-, As(V) und Cu(II)-Oxide) enthalten, findet eine Fixierung über die Reduktion des Chromats durch im Holz enthaltene Verbindungen wie Lignin statt; es bilden sich als unlösliche Verbindungen z.B. Cr(III)-Arsenat, Cr(III)-Hydroxid und Cu(II)-Komplexe mit Lignin und Cellulose (Hingston et al., 2001; Bull, 2001). Faktoren wie das Cr:As-Verhältnis,

Temperatur während und nach der Behandlung und Wassergehalt des Holzes beeinflussen entscheidend den Imprägnierungserfolg (Cooper et al., 1997; Kaldas and Cooper, 1996; Hingston et al., 2001). Zahlreiche Studien haben sich mit der Auslaugbeständigkeit von CCA in verbaute Holz beschäftigt und den Einfluss verschiedener Faktoren wie Kontakt mit Huminsäuren und UV-Einstrahlung untersucht (z.B. Cooper et al., 2001; Lebow et al., 2003). Es wurden oftmals höhere Stoffgehalte im Boden in direkter Umgebung des Holzes nachgewiesen, die aber bereits nach 15 bis 30 cm in horizontaler und 20 bis 100 cm in vertikaler Richtung auf Hintergrundgehalte absanken (Morrell and Huffman, 2004; Stilwell and Graetz, 2001; Townsend et al., 2003; Zagury et al., 2003). Ebenso gibt es einige Arbeiten über die Auswirkungen auf aquatische Organismen. Weis und Weis (1993, 1994) erkannten in der Nähe von CCA-behandelten Unterwasserkonstruktionen eine Anreicherung von Arsen, Chrom und Kupfer in aquatischen Organismen wie Austern und Schnecken und eine reduzierte Artenanzahl in Sedimenten.

In terrestrischen Systemen geht eine Gefahr weniger von verbaute behandelt Holz aus als vielmehr von den Standorten der Imprägnierwerke. Holzimprägnierung ist ein weltweit verbreiteter und ökonomisch bedeutsamer Industriezweig, der seit Mitte des 19. Jahrhunderts betrieben wird. An den Betriebsstandorten resultiert eine Belastung des Bodens mit Holzimprägnierungsmitteln aus Leckagen, Deponierung von Betriebsabfällen und Abtropfen vom frisch behandelten Holz. Es handelt sich folglich um räumlich klar umrissene und meist intensive Bodenbelastungen. Das von derartigen Standorten ausgehende Risiko ist in vielen Ländern erkannt worden (Andersen et al., 1996; Lindberg et al., 1997; Alfaweb, 1995). Die U.S. EPA listet in ihrer „National Priorities List“ des „Superfund Program“ zahlreiche ehemalige Holzimprägnierstandorte auf, an denen oftmals eine Verlagerung von Holzschutzmitteln bis in das Grundwasser Anlass für umfangreiche Sanierungsmaßnahmen war (U.S. EPA, 2005).

Dennoch haben sich bisher vergleichsweise wenige Studien dem Verhalten von As- und Cr-haltigen Holzschutzmitteln in Böden solcher Standorte gewidmet. Andersen et al. (1996) beprobten nach mehreren Regenereignissen Sickerwasser im Boden eines ehemaligen Holzimprägnierwerkes in Norwegen und stellten stark erhöhte Konzentrationen an Arsen ($15\text{--}50\text{ mg L}^{-1}$) und Chrom ($0,05\text{--}5\text{ mg L}^{-1}$) fest. Lund und Fobian (1991) untersuchten die Tiefenverteilung von Arsen und Chrom an zwei stillgelegten Holzimprägnierstandorten in Dänemark. Trotz unterschiedlicher Bodentypen (Podsol und Parabraunerde) waren die prinzipiellen Verteilungsmuster sehr ähnlich: Chrom hatte sich nur in den Bodenbereichen angereichert, die sich durch hohe Gehalte an organischer Substanz auszeichneten. Arsen hingegen schien zum einen ebenfalls an organische Substanz gebunden zu sein, zum anderen ließ sich aber ein Zusammenhang mit hohen Gehalten an Aluminium- und Eisenoxiden in den B-Horizonten der Böden herstellen. Bhattacharya et al. (2002) untersuchten die Verteilung von Arsen und Chrom im Boden eines ehemaligen Holzimprägnierwerks in Schweden. Während die Arsengehalte im Boden hoch waren (186 mg kg^{-1} in 0-10 cm), konnte bei Chrom eine signifikante Anreicherung in Sedimenten eines Entwässerungsgrabens beobachtet werden; Chrom war folglich wesentlich mobiler als Arsen. Jang et al. (2002) stellten in Elutionsversuchen mit Oberbodenmaterial eines mit CCA-Holzschutzmitteln belasteten Bodens fest, dass sich Arsen wesentlich stärker als Chrom im Boden akkumuliert hatte (100 mg kg^{-1} As bzw. 75 mg kg^{-1} Cr) und sich auch in höherem Umfang im Elutionsversuch mobilisieren ließ ($880\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ As bzw. $20\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ Cr). Die pH-abhängige Freisetzung erbrachte für beide Elemente die geringste Mobilisierung zwischen pH 6-8. Eine Ausweitung der Elutionsdauer auf 720 h zeigte eine deutliche Zeitabhängigkeit der Freisetzung von Arsen und Chrom. Rasmussen und Andersen (1999) konnten mit Hilfe eines Bioindikators (Wassermooß *Fontinalis anti-pyretica*) nachweisen, dass es während Regenereignissen zu einer Auswaschung von Arsen und

Chrom aus einem mit Imprägnierungsmitteln belasteten Boden in einen Vorfluter kam. Die mikrobielle Aktivität kann in mit CCA-Holzschutzmitteln kontaminierten Böden ebenso hoch sein wie in unbelasteten Böden. Die Mikroorganismenpopulationen reagieren allerdings mit einer Verschiebung der Artenzusammensetzung zugunsten arsenresistenter Arten auf die Belastung (Turpeinen et al., 2004).

Es gibt auch einige Laborstudien über das Verhalten von CCA-Lösungen im Boden. Balasoïu et al. (2001) versetzten verschiedene künstliche Bodengemische mit CCA-Lösung. Chrom wurde deutlich stärker in organischen als in mineralischen Böden zurückgehalten. Arsen hingegen konnte sowohl in mineralischen als auch in organischen Gemischen zu einem hohen Anteil (70-80 %) retardiert werden. Darüber hinaus konnte in stark organischen Bodenproben eine Reduktion von As(V) zu As(III) festgestellt werden. Allinson et al. (2000) zeigten, dass sich nach der Applikation von CCA-Lösung auf 15 cm hohe ungestörte Bodensäulen, die dem Oberboden eines mäßig sauren Sandbodens entstammten, Chrom und Arsen in den Perkolaten nachweisen ließen. Gleichzeitig fand eine Akkumulation dieser Elemente in den obersten sechs Zentimetern statt. Carey et al. (2002) applizierten eine CCA-Lösung auf vier Bodenmonolithen (\varnothing 50 cm, Höhe 70 cm). Innerhalb der Versuchsdauer von 102 Tagen konnte kein Arsen im Perkolat nachgewiesen werden (analytische Nachweisgrenze allerdings bei $50 \mu\text{g L}^{-1}$), aber etwa 26 % des aufgetragenen Chroms wurden ausgewaschen. Die Autoren stellten einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Kontaktzeit und Höhe der maximalen Durchbruchkonzentration fest: Je später der Durchbruch, desto niedriger die Maximalkonzentration. Eine Analyse der Stoffverteilung nach Abschluss des Experimentes erbrachte eine starke Anreicherung der Stoffe in den obersten 20 – 25 cm. Mao et al. (2004) untersuchten den Austrag von As und Cr nach Applikation von CCA-Lösung auf eine ungestörte Bodensäule. Besonders Chrom zeichnete sich durch eine hohe Mobilität aus. Die experimentellen Ergebnisse ließen sich mit einem geochemischen Modell aufgrund unzureichender Kenntnisse der Wechselwirkungen zwischen CCA-Komponenten und Bodenmatrix nicht befriedigend simulieren.

Die oben zitierten Studien konnten die nach der Stilllegung von Holzimprägnierwerken weiterhin existierende Gefahr einer Verlagerung von Arsen und Chrom in Oberflächen- und Grundwasser demonstrieren. Sie haben sich jedoch jeweils auf die Beschreibung einzelner Aspekte wie Tiefenverteilung, Bindungspartner und Mobilität beschränkt. Bisher fehlt eine systematische Charakterisierung des Verhaltens von Arsen und Chrom im Boden eines Holzimprägnierstandorts, die sowohl die repräsentative *in-situ*-Messung von Sickerwasser- und Grundwasserkonzentrationen als auch detaillierte Laborversuche zur Aufklärung von relevanten Bindungs- und Mobilisierungsmechanismen beinhalten sollte. Solche Kenntnisse wären beispielsweise auch wichtig zur Optimierung von geochemischen Modellierungsansätzen. Es war somit bisher nicht möglich, eine umfassende Modellvorstellung des umweltrelevanten Verhaltens von arsen- und chromhaltigen Holzschutzmitteln im Boden zu entwerfen.

4.1.2 Das Verhalten von Arsen und Chrom im Boden

Arsen und Chrom kommen im Boden jeweils hauptsächlich in zwei Oxidationsstufen vor, die sich wesentlich in ihren toxikologischen Eigenschaften, ihrer Bindung im Boden und in ihrer Mobilität unterscheiden.

4.1.2.1 Arsen

Arsen wird als kanzerogen und teratogen eingestuft. Akute Vergiftungssymptome beim Menschen umfassen Durchfälle, Krämpfe, Kreislauf-, Leber- und Nierenversagen. Eine chronische Exposition bewirkt Ausschläge auf Haut und Schleimhäuten, Geschwüre, Hautkrebs und motorische Störungen

(Roche Lexikon Medizin, 2003; WHO, 2001). Die physiologische Bedeutung von Arsen für Organismen ist noch nicht geklärt.

Die wichtigsten Oxidationsstufen des Arsens in Böden sind +3 und +5. Arsen bildet Oxoanionen in beiden Oxidationszuständen. Abbildung 1 zeigt das Eh-pH-Diagramm des As-O-H-Systems. Zwischen pH 2 und 7 liegt Arsenat hauptsächlich als H_2AsO_4^- vor, zwischen pH 7 und 12 als HAsO_4^{2-} . Arsenige Säure H_3AsO_3 dissoziiert erst oberhalb pH 9 zu Arsenit-Anionen. Bei den in sehr vielen Böden herrschenden neutralen bis sauren pH-Werten existiert As(V) folglich als einfach negativ geladenes Anion, As(III) hingegen als neutrale Spezies. Auch wenn im oxidierenden Milieu As(V) thermodynamisch stabiler ist und im reduzierenden Milieu As(III), finden sich oftmals beide Spezies nebeneinander, weil die beteiligten Redoxprozesse unter bestimmten Bedingungen nur langsam ablaufen (Masscheleyn et al., 1991). Neben den anorganischen Spezies sind auch viele organische Arsenverbindungen bekannt, so z.B. methylierte Spezies, Arsenobetain, Arsenocholin und arsenhaltige Zucker (Francesconi and Kuehnelt, 2002). Bis auf die methylierten Spezies kommen organische Arsenverbindungen hauptsächlich in aquatischen Organismen vor. In Böden häufig vorzufindende methylierte Spezies sind Monomethylarsonat und Dimethylarsinat, die allerdings weniger giftig sind als die anorganischen Arsenspezies (Turpeinen et al., 1999).

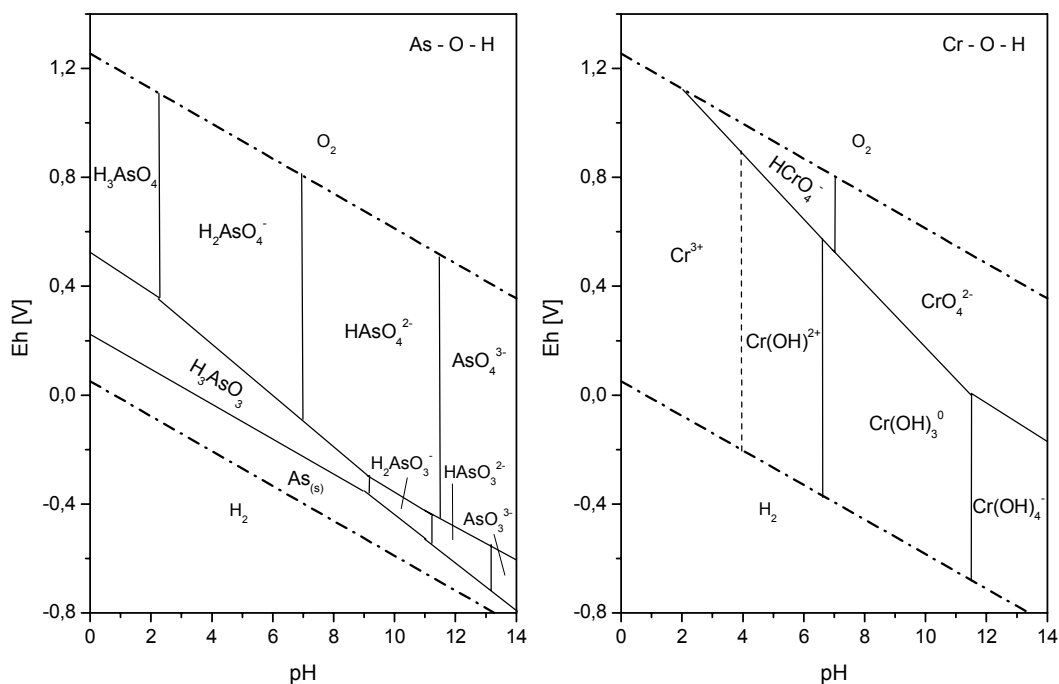


Abb. 1: Eh-pH-Stabilitätsdiagramme für Arsen (links) und Chrom (rechts) unter Standardbedingungen (25°C, 10^5 Pa) (nach: Brookins, 1988; Katz und Salem, 1994).

Arsenit weist auf vielen Sorbenten ein Adsorptionsmaximum im leicht alkalischen Bereich bei etwa pH 8 auf (Goldberg, 2002). Arai et al. (2001) beobachteten bis pH 9 eine Zunahme der Arsenit-Adsorption auf Aluminiumoxid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Die Bindung von As(III) im Boden ist insgesamt weniger pH-abhängig als die von As(V), das unterhalb von pH 9 mit sinkendem pH-Wert eine zunehmend höhere Sorption auf Eisen(hydr)oxiden (Goldberg, 2002; Grossl and Sparks, 1995; Raven et al., 1998), Aluminiumoxid (Arai et al. 2001; Halter and Pfeifer, 2001) und Tonmineralen (Lin and Puls, 2000) erfährt. Manning und Goldberg (1997) hingegen zeigten, dass auf amorphem Al(OH)_3 Arsenat über einen pH-Bereich von 4 bis 10 in konstanter Stoffmenge adsorbiert wurde, während die Sorption von Arsenit auf Al(OH)_3 und Tonmineralen deutlich pH-beeinflusst war und mit dem pH-Wert stark absank.

sank.

Innersphärische Komplexbildung von As(III) und As(V), oft in Form bidentater, binuklearer Oberflächenkomplexe, konnte für viele reine Mineralphasen nachgewiesen werden, so auf Goethit α -FeOOH (Fendorf et al., 1997; Manning et al., 1998; Sun and Doner, 1996), Lepidokrokit γ -FeOOH (Farquhar et al., 2002), Ferrihydrit (Hsia et al., 1994; Waychunas et al., 1993), amorphem Eisenhydroxid (Pierce and Moore, 1980) und auf γ -Al₂O₃ (Arai et al., 2001), aber auch auf Tonmineralen (Manning and Goldberg, 1997) und in Bodenmaterial (Khaothiar et al., 2000; Smith et al., 1999). Darüber hinaus sind auch außersphärische Komplexe bekannt, so von As(III) auf γ -Al₂O₃ (Arai and Sparks, 2002), amorphen Aluminium- und Eisenoxiden (Goldberg and Johnston, 2001) und Gibbsite (Weerasooriya et al., 2003) und von As(III) und As(V) auf Sulfiden (Farquhar et al., 2002).

Waltham und Eick (2002) und Pierce und Moore (1980) berichteten von einer raschen und vollständigen Adsorption von As(III) und As(V) innerhalb weniger Stunden; viele Studien indes belegen auch eine zweistufige, stark nicht-lineare Adsorption, die sich aus einer schnellen Bindung relativ großer Stoffmengen an die Oberfläche im Bereich von Minuten bis Stunden und einer nachfolgenden ratenlimitierten Diffusion in das Kristallgitter bzw. in das Aggregatinnere zusammensetzt (Fuller et al., 1993; O'Reilly et al., 2001; Williams et al., 2003; Arai and Sparks, 2002). In einigen Arbeiten fanden sich Hinweise auf eine teilweise irreversible Adsorption (Zhao and Stanforth, 2001). Die Alterung von Oxiden, z.B. die Umwandlung von Ferrihydrit zu Goethit oder Hämatit, führt zu einem Verlust an Sorptionsplätzen und mithin zu einer Desorption von gebundenem Arsen (Fuller et al., 1993).

Konkurrenz zwischen Arsenit und Arsenat wurde von Goldberg (2002) nur bei Tonmineralen und nicht bei (Hydr)Oxiden nachgewiesen. Arsenit wird – außer bei sehr niedrigen Lösungskonzentrationen – gegenüber Arsenat bevorzugt auf Ferrihydrit sorbiert (Grafe et al., 2002; Raven et al., 1998). Jain und Loeppert (2000) beobachteten eine Konkurrenz auf Ferrihydrit in Abhängigkeit von pH-Wert und Arsenkonzentration; bei niedrigem pH-Wert und niedrigen Arsenkonzentrationen war As(V) gegenüber As(III) begünstigt. Tonminerale adsorbieren mehr Arsenat als Arsenit (Lin and Puls, 2000).

Eine Reihe von Oxoanionen konkurriert mit Arsenat und Arsenit um Bindungsplätze. Am wirkungsvollsten kann Phosphat aufgrund seiner ähnlichen Ladung und Dissoziationskonstanten die Adsorption von As(III) und As(V) behindern, z.B. auf Goethit (Gao and Mucci, 2001; Liu et al., 2001), Ferrihydrit (Jain and Loeppert, 2000) und Huminsäuren (Thanabalasingam and Pickering, 1986) und zu einer erhöhten Arsenauswaschung führen (Peryea and Kammereck, 1997; Darland and Inskeep, 1997). Sulfat hemmte die Adsorption von As(III) auf Ferrihydrit bei pH < 7 (Jain and Loeppert, 2000). Waltham und Eick (2002) illustrierten in ihren Experimenten eine deutliche Konkurrenz durch Siliziumsäure. Gelöste organische Substanzen (dissolved organic carbon, DOC) können ebenfalls als Konkurrent um Sorptionsplätze auftreten (Lin and Puls, 2000; Pigna and Violante, 2003). Grafe et al. (2001 und 2002) stellten eine wechselseitige, pH-Wert-abhängige Konkurrenz zwischen Arsen-Oxoanionen und DOC (Huminstoffe, Zitronensäure) auf Goethit und Ferrihydrit fest. Die unterschiedlichen pH-Bereiche, in denen die organischen Verbindungen wirksam waren gegenüber Arsenat und Arsenit, deuten darauf hin, dass verschiedene funktionelle Gruppen der Eisenoxide für die Bindung von Huminstoffen zuständig sind. Simeoni et al. (2003) konnten eine Hemmung der As(V)-Adsorption an Ferrihydrit und Gibbsite durch Fulvosäuren, besonders bei sauren pH-Werten, belegen. Thanabalasingam und Pickering (1986) untersuchten die Adsorption von As(III) und As(V) an Huminsäuren und erkannten eine maximale Sorption im Bereich von pH 5,5, wobei As(V) in größerem Umfang gebunden wurde. Ein höherer Ca-Gehalt der Huminsäuren erhöhte die Arsen-Adsorption, wohingegen die Zugabe von Fluorid eine hemmende Wirkung hatte. Redman et al. (2002) wiesen wasserlösliche As(III)- und As(V)-Komplexe mit natürlichem organischem Material (NOM) nach,

deren Auftreten vor allem mit dem kationischen Eisengehalt des NOM korreliert werden konnte. NOM verminderte die Arsen-Adsorption an Hämatit und nahm Einfluss auf den Redoxzustand der Arsen-Spezies. Insgesamt war der mobilisierende Effekt von NOM auf Arsenit größer und erklärt somit möglicherweise z. T. die oft festgestellte leichtere Verlagerung von Arsenit in Böden.

As(III) und As(V) können durch biotische und abiotische Redoxprozesse ineinander umgewandelt werden. Die Reduktion von As(V) kann durch Mikroorganismen oder abiotisch z.B. durch Sulfide (H_2S , HS^-) erfolgen. As(V) wird entweder durch reduktive Auflösung von Eisen(hydr)oxiden freigesetzt und in der Lösung reduziert, kann aber auch im Oberflächenkomplex reduziert werden, wobei im Falle einer Sorption an Aluminiumphasen anschließend eine Desorption des entstandenen Arsenits erfolgt (Zobrist et al., 2000). In Anwesenheit von Sulfid kann eine As(III)-Sulfid-Phase ausfallen. Im aeroben Milieu ist der biotische Reduktionspfad der vorherrschende. Es gibt eine Vielzahl von Bakterienstämmen, die As(V) aerob oder anaerob als terminalen Elektronenakzeptor nutzen können (Pongratz, 1998; Zobrist et al., 2000). Mikroorganismen können andererseits As(III) zu As(V) oxidieren, was beispielsweise in heißen Quellen nachgewiesen wurde (Langner et al., 2001). Eine chemische Oxidation von As(III) kann wirksam durch Mn(IV)-Oxide wie Birnessit (Manning et al., 2002; Scott and Morgan, 1995) und Mn(III)OOH (Chiu and Hering, 2000) stattfinden, wobei sich die Oxidationsraten im Bereich von Minuten bis Stunden bewegen und durch niedrige pH-Werte begünstigt werden; daneben können unter bestimmten Bedingungen auch Fe(III), H_2O_2 (Pettine et al., 1999) und in Oberflächengewässern durch UV-Licht gebildete freie Radikale (Inskeep et al., 2002) Arsenit oxidieren.

Ma et al. (2001) entdeckten auf einem ehemaligen Holzimprägnierstandort einen Farn (*Pteris vittata*), der zu einer starken Akkumulation von Arsen in seinen oberirdischen Teilen fähig ist, wobei er Arsen überwiegend als anorganische As(III)-Spezies speicherte. Diese Pflanze eignet sich daher möglicherweise für den Einsatz in der Phytoremediation.

4.1.2.2 Chrom

Chrom gilt als kanzerogen und allergieauslösend. Akute Vergiftungen äußern sich mit Erbrechen, Kreislauf-, Leber- und Nierenversagen und Hautverätzungen. Symptome einer chronischen Chromexposition sind Geschwüre auf Haut und Schleimhäuten, Staublunge und Lungenkrebs. Chrom(VI) wird als etwa 100x toxischer eingeschätzt als Chrom(III) (MRI Tox, 2001; Roche Lexikon Medizin, 2003). Chrom ist für den tierischen Glucosestoffwechsel essentiell, da es Bestandteil des so genannten Glucosetoleranzfaktors ist.

Auch wenn die möglichen Oxidationsstufen von Chrom in Verbindungen von +2 bis +6 reichen (Katz and Salem, 1994), umfassen die in natürlichen Kompartimenten stabilen Zustände +3 und +6. Cr(VI)-Verbindungen sind dabei nur als Oxoverbindungen stabil. Aus dem Eh-pH-Diagramm (Abb. 1) wird ersichtlich, dass Cr(VI) stark oxidierend wirkt, da es nur bei hohem Redoxpotential beständig ist. Gelöste Cr(VI)-Verbindungen umfassen die beiden Chromat-Spezies HCrO_4^- und CrO_4^{2-} und das Dichromat-Ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Oberhalb von pH 6 liegt das deprotonierte Chromat-Ion vor. Zwischen pH 6 und pH 2,2 stehen HCrO_4^- und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ im Gleichgewicht, wobei Dichromat nur bei höheren gelösten Cr(VI)-Konzentrationen und stark oxidierendem Milieu entstehen kann (Rai et al., 1989). Im sauren pH-Bereich dominiert folglich HCrO_4^- . Cr(III) bildet mit OH^- -Ionen stabile Komplexe. Zwischen pH 6 und pH 11,5 liegt Cr(III) als schwerlösliches $\text{Cr}(\text{OH})_3$ vor. Unterhalb pH 6 bilden sich kationische Cr(III)-Aquakomplexe, oberhalb pH 11,5 anionische Hydroxyl-Komplexe. Neben der schwerlöslichen $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Phase kann Cr(III) auch als unlösliches, chemisch inertes Cr(III)-Oxid Cr_2O_3 ausfallen. Unter natürlichen Bedingungen unterliegen die beiden Chromspezies zahlreichen Redoxreaktionen, Fäl-

lungs- und Lösungsmechanismen und Sorptionsprozessen, die entscheidend die Mobilität von Chrom bestimmen.

Es gibt einige Cr(VI)-Festphasen. So kann Chromat als BaCrO_4 (Palmer and Wittbrodt, 1991), als PbCrO_4 (Krokoit) und auch als CaCrO_4 (Peterson et al., 1997) vorliegen und mit Sulfat, das einen ähnlichen Ionenradius aufweist, Mischphasen bilden, so z.B. $\text{Ba}(\text{Cr}, \text{S})\text{O}_4$ (Rai et al., 1989). Baron et al. (1996) konnten in einem chromatbelasteten Boden eine dem sulfathaltigen Jarosit analoge Eisen-Chrom-Verbindung nachweisen.

Solange keine reduzierend wirkenden Substanzen auftreten, bleibt das Chromat-Ion als CrO_4^{2-} bzw. HCrO_4^- gelöst. Chromat kann in Böden sorbiert werden und bildet innersphärische Komplexe mit Ferrihydrit und Goethit (Hsia et al., 1993; Fendorf et al., 1997; Grossl et al., 1997). Als Oxoanion wird Chromat mit abnehmendem pH-Wert zunehmend stärker gebunden, wobei die Adsorptionskante zwischen pH 6 und pH 9 verläuft (Ainsworth et al., 1989). Die Adsorption von Chromat kann z.B. durch andere Oxoanionen wie Sulfat, Carbonat und Arsenat deutlich vermindert werden (Zachara et al., 1989; Khaodhiar et al., 2000).

Aufgrund seiner stark oxidierenden Eigenschaft wird Chromat leicht reduziert. Die wichtigsten reduzierend wirkenden Substanzen sind Fe(II), Sulfid S^{2-} , Huminstoffe und andere organische Verbindungen mit funktionellen Gruppen. Die Reduktionsraten sind positiv mit dem Gehalt des Bodens an organischer Substanz korreliert (Bolan et al., 2003; Jardine et al., 1999; Stewart et al., 2003) und erhöhen sich mit sinkenden pH-Werten. Kožuh et al. (2000) konnten darlegen, dass feste organische Substanz ein höheres Reduktionspotential aufwies als gelöste. Fe(II) kann durch die Verwitterung Fe(II)-haltiger Minerale freigesetzt werden oder durch die Reduktion von Fe(III)-haltigen Verbindungen durch eisenreduzierende Bakterien oder durch organische Säuren entstehen. Selbst Fe(II)-haltige Minerale wie Biotit können eine Reduktion bewirken (Bidoglio et al., 1993; Ilton and Veblen, 1994). Gelöstes Fe(II) reduziert Cr(VI) spontan (Saleh et al., 1989; Wittbrodt and Palmer 1996). Im Gegensatz dazu ist die Reduktion von Chromat durch organische Verbindungen kinetisch kontrolliert (Eary and Rai, 1991). Wittbrodt und Palmer (1995, 1996, 1997) untersuchten eingehend die Reduktion von Cr(VI) durch Huminstoffe und belegten die katalytische Wirkung von Eisen auf die Cr(VI)-Reduktion durch organische Verbindungen. Der katalytische Effekt beruht darauf, dass die Reduktion von Fe(III) durch Huminstoffe und die Reduktion von Cr(VI) durch Fe(II) sehr rasch ablaufen, die direkte Reduktion von Cr(VI) durch Huminstoffe hingegen deutlich langsamer verläuft, so dass der Elektronentransfer über das Redoxpaar Fe(III)-Fe(II) günstiger ist. Auch Zweischicht-Tonminerale wie Illite und Oxidoberflächen wie Goethit und Aluminiumoxid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) können die Cr(VI)-Reduktion durch niedermolekulare organische Verbindungen beschleunigen (Deng and Stone, 1996a und b; Deng et al., 2003).

Viele Mikroorganismen verfügen über Chromat-Reduktasen, wobei sowohl schwefelreduzierende als auch Eisen(III)-reduzierende Bakterien Cr(VI) als terminalen Elektronenakzeptor nutzen können (Francis et al., 2000; Tebo and Obraztsova, 1998). McLean et al. (2000) isolierten an einem Holzimprägnierstandort ein Bakterium, das in der Lage war, Cr(VI) in CCA-belastetem Grundwasser zu Cr(III) zu reduzieren; es bildete sich ein Cr(III)-Präzipitat auf der Zelloberfläche. Auch die mikrobielle Chromatreduktion ist oftmals von Fe(II) katalysiert; eisenreduzierende Bakterien lösen Fe(III) aus Mineralen, welches wiederum Cr(VI) reduziert (Wielinga et al., 2001). In eisenlimitierten Systemen tritt das Eisen in einen Zyklus aus Reduktion und Re-Oxidation ein (Hansel et al., 2001). In anaeroben Milieus ist die abiotische Reduktion mittels Fe(II) oder Sulfid der biotischen eindeutig überlegen (Fendorf et al., 2000). Für Oberflächengewässer ist die photochemisch katalysierte Cr(VI)-Reduktion durch z.B. organische Säuren von Bedeutung (Hug et al., 1997).

Cr(III), das durch Reduktion entstanden ist bzw. in das System eingetragen wird, ist ebenfalls Gegenstand von Sorptions- und vor allem Fällungsprozessen. Neben der Bildung von Cr(III)-Hydroxid führt die Reduktion von Cr(VI) durch Fe(II) oftmals zur Fällung eines Misch-Hydroxids $[(Cr_xFe_{1-x})(OH)_3]$ (Sass et al., 1987; Rai et al., 1989; Patterson et al., 1997) in einer dem Ferrihydrit ähnlichen Struktur (Loyaux-Lawniczak et al., 2000). Je niedriger der Chromanteil in diesem Mischkristall ist, desto geringer ist die Löslichkeit. Der Übergang von Sorption zu Oberflächenpräzipitation ist fließend. Cr^{3+} adsorbiert auf Goethit und Ferrihydrit in Form eines innersphärischen Komplexes, der bei zunehmender Cr-Sättigung der Oberfläche in ein reines γ -CrOOH als Oberflächenpräzipitat übergeht (Charlet and Manceau, 1992). Peterson et al. (1997) und Fendorf und Sparks (1994) detektierten nach der Sorption von Cr(III) auf Feldspat und Quarz ebenfalls die Formation von γ -CrOOH. Crawford et al. (1993) konnten zeigen, dass bei gegebenem pH-Wert die Kopräzipitation von gelöstem Cr(III) und Fe(III) zu einer effektiveren Abnahme der gelösten Cr(III)-Konzentration führte als die Adsorption von Cr(III) an Eisen(III)-Hydroxid. Die Adsorption von Cr^{3+} steigt zwischen pH 3 und 5,5 von nahezu Null auf 100% an (Crawford et al., 1993; Karthein et al., 1991). Hansel et al. (2003) beobachteten in ihren Experimenten, dass die sich bildende Cr(III)-Verbindung abhängig von der Art der Reduktion war: die enzymatische Reduktion ermöglichte lösliche Cr(III)-Komplexe mit organischen Verbindungen, während die Reduktion durch Fe(II) die Entstehung von Eisen-Chrom-Hydroxiden bewirkte. Karthein et al. (1991) untersuchten die Adsorption von Cr(III)-Aquakomplexen $Cr(H_2O)_6^{3+}$ auf δ - Al_2O_3 und konnten einen Übergang von einer unspezifischen zu einer spezifischen Komplexbildung während der Versuchsdauer beobachten.

Es gibt nur wenige Verbindungen in der natürlichen Umwelt, die zu einer Oxidation von Cr(III) in der Lage sind. Dazu gehören Manganoxide wie Pyrolusit (MnO_2) und Birnessit (Eary and Rai, 1987; Fendorf et al., 1993). Pansar-Kallio et al. (2001) fanden Hinweise auf eine Unterdrückung der Cr(III)-Oxidation durch MnO_2 in Anwesenheit von $Fe(OH)_3$ und natürlicher organischer Substanz. In DOC-reichen Böden wurden auch stabile lösliche Cr(III)-Komplexe mit organischen Verbindungen nachgewiesen (Buerge and Hug, 1998). Nach Bartlett und James (1988) kann Cr(III) darüber hinaus aber auch mit Phosphat und Fluorid stabile Komplexe eingehen.

4.1.3 Methoden zur Beschreibung der Mobilität von Schadstoffen

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines Forschungsprojektes zur Optimierung von Verfahren für die Sickerwasserprognose bei der Altlastenuntersuchung (Durner et al., 2004). Das Instrumentarium der Sickerwasserprognose soll eine Abschätzung der zu erwartenden Schadstoffeinträge aus einem belasteten Boden in das Grundwasser ermöglichen (BBodSchV, 1999). Ein Schwerpunkt lag daher auf der Durchführung von Verfahren, die als gemeinsame Zielsetzung die Charakterisierung der Mobilität von Arsen und Chrom verfolgten. Übergeordnetes Ziel war die Ableitung von „für diesen Standort typischen“ Konzentrationen. Mobilität wird im Kontext dieser Arbeit definiert als Eluierbarkeit von an der Festphase gebundenen Stoffen im Kontakt mit wässrigen Lösungen, die zu der Einstellung analytisch messbarer Konzentrationen in der Lösungsphase führt. Die Bewertung der Konzentrationen erfolgt dabei anhand des Vergleichs mit Grenz- und Prüfwerten aus einschlägigen Regelwerken (im Falle des Boden- und Grundwasserschutzes z.B. mit den Prüfwerten aus der Bundes-Bodenschutzverordnung).

Die Beschreibung der Mobilität fand in dieser Studie auf drei verschiedenen Komplexitätsebenen statt: durch standardisierte, statische Elutionsverfahren, durch Säulenversuche und durch die Sickerwasserbeprobung im ungestört lagernden Boden. Jeder dieser Ansätze bringt gewisse technische und konzeptionelle Herausforderungen mit sich, die im Folgenden dargelegt werden.

4.1.3.1 Elutionsversuche

Elutionsversuche, bei denen eine gestörte Bodenprobe mit einem wässrigen Elutionsmittel in einem festgelegten Feststoff-/Lösungsverhältnis über einen definierten Zeitraum hinweg – meist unter Schütteln der Probe - eluiert wird, sind die technisch einfachste und schnellste Methode, das Auslaugverhalten eines Stoffes zu untersuchen. Sie weisen den grundlegenden Nachteil auf, dass die gewonnenen Parameter nicht typisch für den ungestört lagernden Boden sind und der Einfluss des eventuell heterogenen Fließfeldes auf den Freisetzungs- und Transportprozess nicht berücksichtigt werden kann. Die Experimentbedingungen tragen in der Regel den für die Stofffreisetzung relevanten Verhältnissen im Freiland kaum Rechnung (Hopp et al., 2003). Dies gilt insbesondere in Bezug auf das eingesetzte Feststoff-/Lösungsverhältnis, die Kontaktzeit zwischen Bodenlösung und Festphase und die Zugänglichkeit von Partikel- bzw. Austauscheroberflächen. Es besteht daher grundsätzlich das Problem, die in diesen Versuchen ermittelten Konzentrationen auf die ungestörte ungesättigte Bodenzone zu übertragen. Diese Laborverfahren erlauben jedoch die gezielte Variation einzelner Einflussfaktoren unter kontrollierten Bedingungen und können einen ersten Eindruck von der Mobilität der relevanten Stoffe vermitteln. Aus Kosten- und Zeitgründen sind derartige Elutionsversuche, zu denen z.B. die Elution nach DIN 38414-S4 (1984) und der Bodensättigungsextrakt (BBodSchV, 1999) zählen, in der Altlastenuntersuchung weit verbreitet. Nach wie vor werden die Aussagekraft der einzelnen Verfahren und ihre Eignung für die Altlastenuntersuchung kontrovers diskutiert (z.B. BayLfW, 2003; Lang und Kaupenjohann, 2003).

4.1.3.2 Säulenversuche

Die Vorbereitung und Perkolation von Bodensäulen bedeutet bereits einen erheblich höheren technischen und auch zeitlichen Aufwand als die Durchführung von Elutionsversuchen. Einige der mit Elutionsversuchen verbundenen Nachteile können aber durch Säulenversuche vermieden werden. Säulenversuche bieten den entscheidenden Vorteil, die zeitabhängige Stofffreisetzung in die – im Unterschied zu Elutionsversuchen - perkolierende Phase charakterisieren und damit wichtige Erkenntnisse zur Kinetik des Phasenübergangs liefern zu können. Die sich einstellenden Konzentrationen werden, ebenso wie bei Elutionsversuchen, von einer Reihe von Randbedingungen beeinflusst, so z.B. von der chemischen Zusammensetzung des Perkulationsfluids, der Durchflussrate, den Dimensionen der Säule und dem Sättigungsgrad (Pang et al., 2002; Toride et al., 2003; Münch et al., 2002; Maraqa et al., 1999; Ma and Selim, 1996; Akrotanakul et al., 1983). Bisher existierende standardisierte Perkulationsverfahren (z.B. LUA NRW, 2000; BUWAL, 2000; NEN 7343, 1995) beinhalten in den meisten Fällen eine gesättigte Durchströmung von im Labor mit homogenisiertem Bodenmaterial befüllten Säulen unter Einstellung einer definierten Flussrate. Sie spiegeln somit nicht die hydraulischen Verhältnisse im Freiland wider. Darüber hinaus haben Studien gezeigt, dass sich der Transport reaktiver Stoffe in ungestörten und gestörten Säulen deutlich voneinander unterscheiden kann (Camobreco et al., 1996). Um den Informationsgehalt gegenüber Elutionsversuchen zu erhöhen, sollten Säulenversuche immer die Mitführung eines konservativen Tracers einschließen. Aus der Durchbruchkurve des Tracers können Rückschlüsse auf den Grad der physikalischen Heterogenität des Porensystems innerhalb der Bodensäule gezogen werden. Falls die Tracerdaten einen überwiegend konvektiven Wasserfluss anzeigen, lässt sich das nicht-ideale Austragsverhalten eines reaktiven Stoffes auf das Vorliegen kleinskaliger Ungleichgewichtsprozesse zurückführen (Brusseau et al., 1989). Diese Prozesse umfassen kinetische chemische Reaktionen zwischen gelösten Stoffen und Adsorberoberflächen und physikalische Ungleichgewichtserscheinungen auf lokaler Skala, die durch zeitabhängige Transportvorgänge, z.B. Film- und Partikeldiffusion und diffusiven Massentransfer zwischen Regionen unterschiedli-

cher Porenwassergeschwindigkeiten, hervorgerufen werden. Diese unterschiedlichen kinetischen Phänomene können nicht anhand des Tracerdurchbruchs voneinander abgegrenzt werden. Eine Fließunterbrechung während des Säulenversuchs und das Verhalten der Konzentrationen sowohl des Tracers als auch des betreffenden reaktiven Stoffes im Perkolat, nachdem die Perkolation wieder gestartet wurde, ermöglichen die Identifizierung der effektiven ratenlimitierten Prozesse auf lokaler Skala (Brusseau et al., 1997; Reedy et al., 1996; Johnson et al., 2003; Wehrer and Totsche, 2003).

Allerdings stellen auch Säulenversuche im Labormaßstab und unter künstlichen Randbedingungen keine ideale Nachbildung von Freilandverhältnissen dar, besonders im Hinblick auf die Verweilzeit der Bodenlösung, denn im Gegensatz zur kontinuierlichen Durchströmung einer Laborsäule wird der abwärts gerichtete Sickerwasserstrom im Boden immer wieder von Stagnationsphasen oder Strömungsumkehr unterbrochen. Es besteht hier folglich ebenso wie bei den Elutionsversuchen die Herausforderung, die gemessenen Konzentrationen in eine Modellvorstellung über das Stoffverhalten im Freiland zu inkorporieren.

4.1.3.3 Die Beprobung von Sickerwasser in der ungesättigten Bodenzone

Es gibt verschiedene Ansätze, Sickerwasser bzw. Bodenlösung im ungestört lagernden Boden zu beproben (Wilson, 1995). Die technische Herausforderung besteht vor allem in einer Minimierung der durch die Installation eintretenden Systemstörungen. Flächige Sammelgeräte, die ohne Unterdruck betrieben werden („zero-tension lysimeters“ bzw. „passive pan samplers“), fangen frei dränendes Wasser auf, das unter Umständen die chemische Beschaffenheit des Bodenwassers, das sich durch Grob- und Makroporen Richtung Grundwasser bewegt, besser reflektiert (Jemison and Fox, 1992; Hendershot and Courchesne, 1991). Die Grundvoraussetzung für diese Art der Sammelsysteme ist, dass das Matrixpotential direkt über dem Lysimeter Null oder höher ist, d.h. dass der Boden gesättigt ist, so dass ein Umfließen des Sammlers verhindert wird. Dieses kann ein Problem in grobkörnigen Böden sein und führt in derartigen Substraten zu oft niedrigen Sammeleffizienzen dieser Systeme (Zhu et al., 2002). Überdies sind solche Sammelgeräte meist aufwändiger im Einbau und im Betrieb. Probenahmesysteme, die Kapillarkräfte oder Unterdruck anwenden, umfassen Dochtlysimeter und Saugkerzen (Grossmann and Udluft, 1991; Louie et al. 2000; Brandi-Dohrn et al., 1996; Boll et al., 1992). In Abhängigkeit vom angelegten Unterdruck stammt das extrahierte Bodenwasser aus bestimmten Porengrößen. Auch wenn Saugkerzen relativ einfach zu installieren und zu warten sind, weisen sie die Nachteile auf, dass die Größe ihres Einzugsgebiets nicht bekannt ist und sie Makroporenfluss quantitativ nicht auffangen können (Barbee and Brown, 1986). Sie liefern – im Gegensatz zu frei dränenden Lysimetern – keine fließgemittelten Konzentrationen, die jedoch wesentlich für Auswaschungsprozesse sind (Magid and Christensen, 1993). Sickerwasserproben, die mit Saugkerzen gewonnen wurden, können in ihrer Zusammensetzung zwar typisch für den Bereich der Probenahme sein, repräsentieren aber nicht zwangsläufig das Richtung Grundwasser sickende Bodenwasser, das im Falle der Altlastenuntersuchung und der Sickerwasserprognose von großer Bedeutung ist. In Abhängigkeit des verwendeten Sammlertyps und der sich daraus ergebenden Kontaktfläche mit dem Boden stellt die Extraktion von Bodenwasser eine mehr oder weniger punktförmige Beprobungstechnik dar. Eine ausreichend hohe Anzahl von eingebauten Parallelsammlern ist daher für repräsentative Aussagen vonnöten.

4.1.4 Ziel dieser Arbeit

Die Zielsetzungen dieser Arbeit bestanden in der Aufklärung von Prozessen und Mechanismen, die den Transport von Arsen und Chrom als typische Komponenten von Holzschutzmitteln in der ungesättigten Bodenzone kontrollieren, und in der Evaluierung von Methoden zur Abschätzung der Mobilität dieser beiden Elemente. Dieses geschah am Beispiel eines ehemaligen Holzimprägnierstandorts, an dem eine repräsentative Messung von Arsen- und Chromkonzentrationen im Sicker- und Grundwasser in Kombination mit der Untersuchung der Tiefenverteilung, der Assoziation mit der Festphase und des Auslaugverhaltens in Laborversuchen erfolgte. Besonderes Gewicht wurde dabei auf eine intensive und räumlich hoch aufgelöste Beprobung sowie den Einsatz vielfältiger Methoden gelegt. Die vorliegende Arbeit ermöglicht daher, im Gegensatz zu bisherigen Studien an vergleichbaren Standorten, die Konstruktion eines Gesamtbildes hinsichtlich des umweltrelevanten Verhaltens von Arsen und Chrom in einem durch den konzentrierten Eintrag von Holzschutzmitteln stark belasteten Boden.

4.2 Material und Methoden

Die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen fanden am Standort eines ehemaligen Holzimprägnierwerkes in Bayern statt, das vor mehr als 10 Jahren den Betrieb einstellte. Das frisch imprägnierte Holz wurde zur Fixierung der Holzschutzmittel auf einem Lagerplatz unter freiem Himmel aufbewahrt. Die Belastung des Bodens resultierte aus dem direkten Abtropfen überschüssiger Holzschutzmittelmengen bzw. aus dem Auswaschen noch nicht fixierter Anteile mit dem Niederschlag über einen Zeitraum von etwa 70 Jahren. Der Versuchsstandort liegt im Bereich pleistozäner Flugsande, die als Verwitterungsprodukt des Sandstein-Keupers identifiziert wurden (Habbe, 1997). Aus diesem Ausgangsmaterial hat sich am Versuchsstandort ein Podsol entwickelt. Die Schwere der Kontamination des Lagerplatzes wurde Mitte der achtziger Jahre erkannt, als hohe Chromatkonzentrationen im Grundwasserabstrom gemessen wurden. Der untersuchte Lagerplatz weist zwei Besonderheiten auf, die das geochemische Milieu und den Stofftransport entscheidend prägen:

- (1) Neben chromathaltigen Imprägnierlösungen, die zu der in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehenden Belastung des Bodens mit Chrom und Arsen führten, wurden auch Steinkohlenteeröledestillate in großem Umfang eingesetzt. Dieses spiegelte sich in sehr hohen Feststoffgehalten an Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in den obersten 50 cm des Bodens wider, die im Rahmen einer Vorerkundung bestimmt wurden. Die Anreicherung von PAK resultierte in der Entstehung einer hydrophoben Bodenoberfläche, die eine nur punktuelle Infiltration des Niederschlags erlaubt. Dieser Umstand übt einen erheblichen Einfluss auf die Verteilung und den Transport von eingetragenen Stoffen aus.
- (2) Die Entdeckung hoher Chromatkonzentrationen im Grundwasser löste eine Reihe von Sanierungsmaßnahmen aus, zu der auch eine oberflächliche Ausbringung von Fe(II)-Sulfat auf dem Lagerplatz gehörte. Das Ziel war die Reduktion von im Boden befindlichem Chromat durch Fe(II) und eine damit einhergehende Immobilisierung. Diese Bodenbehandlung bewirkte eine fundamentale Änderung der Festphasenzusammensetzung der oberflächennahen Bodenschichten.

Auf dem Lagerplatz wurde ein Messfeld mit den Abmessungen 2,80 x 4 m² eingerichtet und in ein Raster mit 4 x 5 Teilflächen unterteilt. Diese Versuchsfläche wurde im Laufe der Probenahme bis auf

2 m Tiefe abgegraben. Über die Profiltiefe wurden sieben Schichten abgegrenzt (0-2 cm, 2-6 cm, 6-30 cm, 30-65 cm, 65-110 cm, 110-160 cm, 160-200 cm). Da die Podsolcharakteristik durch den Eintrag der Teeröle deutlich überprägt war, entsprachen die definierten Schichten nicht exakt bodenkundlichen Horizonten. Dennoch waren der Eluvialhorizont zwischen 2 – 6 cm und der Illuvialhorizont in einer Tiefe von 30 – 65 cm deutlich zu erkennen.

Die zu untersuchenden Aspekte wurden in verschiedenen experimentellen Ansätzen beleuchtet. Die Verteilung von Arsen und Chrom in der Festphase wurde sowohl in Mischproben, die das gesamte Messfeld repräsentierten, als auch in rasterbezogenen und damit räumlich differenzierten Proben über die gesamte Profiltiefe in Königswasseraufschlüssen (DIN EN 13346, 2001) untersucht, so dass ebenfalls die räumliche Variabilität der Gesamtgehalte beurteilt werden konnte (Einzelarbeiten A, E).

Die für die Bindung von Arsen und Chrom relevanten Festphasen wurden in zwei verschiedenen Ansätzen charakterisiert (Einzelarbeit B). Zum einen wurden Extraktionen mit Oxalat- und Dithionitlösungen durchgeführt, die bestimmte Festphasen und damit assoziierte Stoffe selektiv in Lösung bringen; zum anderen wurde die pH-abhängige Freisetzung von Arsen und Chrom im Bereich zwischen pH 2 und pH 10 in zwei Schichten (2-6 cm und 30-65 cm) untersucht. Im Rahmen dieser Experimente war auch eine Abschätzung der durch die Fe(II)-Sulfat-Bodenbehandlung induzierten Modifikation der Festphasenzusammensetzung des Bodens möglich.

Die Mobilisierbarkeit von Arsen und Chrom aus der Festphase im Kontakt mit wässrigen Lösungen wurde im Labor sowohl in verschiedenen standardisierten Elutionsversuchen (Einzelarbeit A) als auch in einem hinsichtlich des apparativen Aufwands einfachen Säulenversuch (Einzelarbeit C) charakterisiert. Die angewendeten Standardverfahren umfassten einige der in der Altlastenuntersuchung üblichen Methoden wie den Elutionstest nach DIN 38414-S4 („S4“; 1984), den Bodensättigungsextrakt („BoSE“; BBodSchV, 1999), die Ammoniumnitratextraktion („AN“; DIN 19730, 1997) und den pH4-stat-Versuch (nach Cremer und Obermann, 1992). Der im Rahmen dieser Arbeit getestete Säulenversuch unterschied sich von bisher existierenden Perkulationsverfahren durch eine ungesättigte, instationäre Durchströmung der Bodensäulen von oben nach unten, wobei keine definierte Durchflussrate erzwungen wurde, sondern der Fluss individuell bei jeder Bodensäule so eingestellt wurde, dass sich an der Säulenoberkante ein nur minimaler Überstau ergab. Er kommt damit den hydraulischen Verhältnissen im Freiland näher. Der Einbau einer Fließunterbrechung von fünf Tagen und die Mitführung eines konservativen Tracers dienten der Detektion von Ungleichgewichten chemischer oder physikalischer Art. Es konnte somit auch die Bedeutung der Kontaktzeit zwischen Fest- und Flüssigphase für die Stofffreisetzung abgeschätzt werden. Für den Perkulationstest wurden sowohl im Freiland aus den drei Bodenschichten zwischen 30 cm und 160 cm entnommene Bodensäulen („Feldsäulen“) als auch im Labor mit dem korrespondierenden Mischprobenmaterial befüllte Säulen („Laborsäulen“) verwendet. Eine enge Fraktionierung des Perkolats ermöglichte die Aufnahme von Ausstragskurven in hoher zeitlicher Auflösung. Die Untersuchung von Freiland- und gepackten Bodensäulen in mehrfacher Wiederholung erlaubte eine Bewertung der Repräsentativität und der Reproduzierbarkeit der Perkulationsmethodik (Einzelarbeit C). Der kumulative Stoffaustrag von Arsen und Chrom aus den Laborsäulen in Abhängigkeit der Durchflussmenge wurde mittels empirischer Ansätze beschrieben (Einzelarbeit D).

Die Mobilität von Arsen und Chrom wurde auch *in-situ* am Versuchsstandort untersucht. Das Bodensickerwasser wurde in einer Tiefe von 100 cm und 150 cm in jeweils vier räumlichen Wiederholungen über einen Zeitraum von zehn Monaten kontinuierlich beprobt (Einzelarbeit E). Als Sammler wurden 100 cm lange Saugrohre aus porösem Polyethylen verwendet, die waagrecht in die Seitenwände der durch die Probenahme entstandenen Grube eingebaut wurden und mit konstantem Unterdruck Si-

ckerwasser extrahierten. Diese Sammeltechnik stellte eine Neuentwicklung dar. Ein im Anschluss an die Sickerwassererfassung durchgeführter Farbtracer-Versuch visualisierte die im Bereich der Sickerwassersammler dominierenden Fließmuster. Zu den Freilandarbeiten gehörte ebenfalls die experimentelle Untersuchung der hydrophoben Bodeneigenschaften der oberflächennahen Schichten. Die Entnahme von Grundwasser erfolgte an einer Grundwasser-Messstelle in unmittelbarer Nähe des Messfeldes. Das Grundwasser entstammte dem obersten Grundwasser-Stockwerk in einer Tiefe von etwa 4,50 m und wurde über einen Zeitraum von zehn Wochen sieben Mal beprobt. Es wurde besonderer Wert darauf gelegt, das Grundwasser knapp unterhalb des jeweiligen Grundwasserspiegels zu entnehmen.

Eine Simulationsstudie mit dem numerischen Transportmodell Hydrus-2D (Šimůnek et al., 1999) evaluierte die Bedeutung der am Versuchsstandort identifizierten hydrophoben Bodenoberfläche für die Verteilung und die Verlagerung von Stoffen in einer zweidimensionalen Modellregion (Einzelarbeit F), die in ihren bodenhydraulischen Eigenschaften den Beobachtungen am Versuchsstandort entsprach. Dabei wurden die Stoffflüsse in einem homogenen Bodenprofil verglichen mit den Stoffflüssen in einem Profil, das eine teilweise nur sehr gering leitfähige Oberflächenschicht und präferenziellen Fluss aufwies. Besondere Herausforderungen bestanden in der Realisierung der durch die Hydrophobizität makroskopisch hervorgerufenen Fließmuster.

4.3 Ergebnisse

Die Gesamtgehalte an Arsen und Chrom nahmen im Bodenprofil von oben nach unten ab (Einzelarbeit A) und wiesen besonders hohe Gehalte in der Zone oberhalb von 65 cm auf ($103 - 384 \text{ mg kg}^{-1}$ As bzw. $168 - 1086 \text{ mg kg}^{-1}$ Cr). Die räumlich differenzierte Bestimmung der Gesamtgehalte im Messfeld zeigte darüber hinaus eine deutliche räumliche Variabilität mit Variationskoeffizienten von 31 - 101% für Arsen bzw. 14 - 126% für Chrom auf einer Skala von mehreren Dezimetern (Abb. 2; Einzelarbeit E).

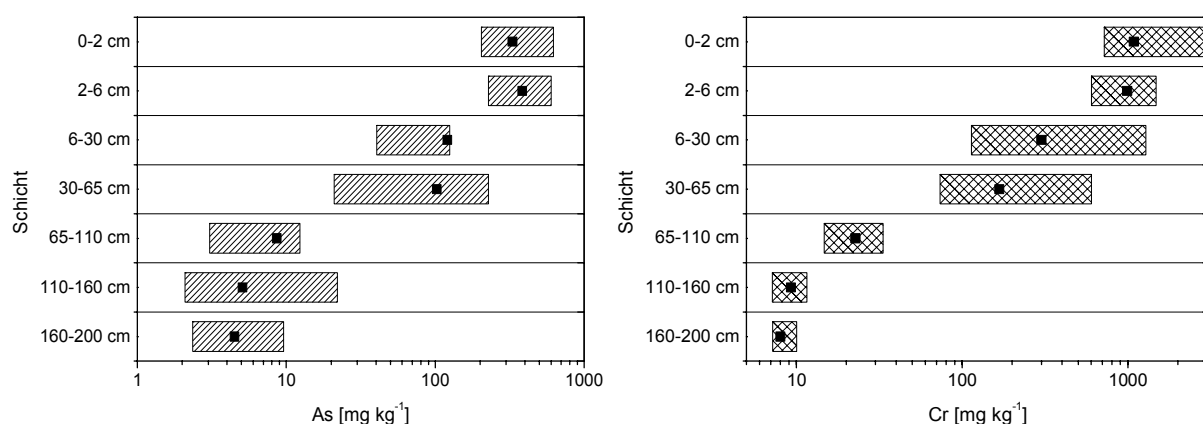


Abb. 2: Gesamtgehalte an Arsen (links) und Chrom (rechts) im beprobten Profil. Balken geben Minimum- und Maximumwerte der räumlich differenzierten Probenahme an ($n=5$), die Punkte (■) die in den Mischproben über die gesamte Messfeldfläche ermittelten Gehalte.

Die Festphasenzusammensetzung zeichnete sich durch folgende Merkmale aus (Einzelarbeit B): Die Eisengehalte nahmen im Profil von oben nach unten ab und lagen zwischen $3,5 \text{ g kg}^{-1}$ und $0,5 \text{ g kg}^{-1}$.

Dieses widersprach der in einem Podsol zu erwartenden Eisenverteilung und reflektierte die durch die Applikation von Fe(II)-Sulfat erfolgte Anreicherung von Eisenverbindungen in den oberflächennahen Schichten. Diese liegen als überwiegend gering kristalline Fe(III)-Hydroxide vor und erhöhen in diesen Schichten das Angebot an Adsorbenten. Die Effekte einer derartigen Bodenbehandlung auf die Festphasenzusammensetzung und die Sorptionseigenschaften eines Bodens sind bisher noch nicht dargestellt worden. Die Aluminiumgehalte zeigten in der Schicht 30-65 cm, die dem Illuvialhorizont des Podsols entspricht, ihr Maximum mit $7,3 \text{ g kg}^{-1}$ gegenüber Gehalten zwischen $1,6 \text{ g kg}^{-1}$ und $2,4 \text{ g kg}^{-1}$ im restlichen Profil. Die Ergebnisse der selektiven Extraktionen und Literaturangaben geben Anlass zu der Vermutung, dass in dieser Schicht Aluminium vorwiegend in Form von gering kristallinen Protoimogolit-Phasen (auch „imogolite-type materials ITM“ genannt) vorliegt, die eine hohe spezifische Oberfläche und ein ausgeprägtes Anionensorptionsvermögen aufweisen (Karlton et al., 2000; Zysset et al., 1999; Gustafsson et al., 1995). Bis zu einer Tiefe von 65 cm kommen folglich sorbierende Bodenbestandteile vor, während unterhalb dieser Tiefe nur mit einer geringen Bindungskapazität zu rechnen ist.

Arsen existiert als fünfwertiges Arsenat und ist in innersphärischen Oberflächenkomplexen an Eisen-, Chrom- und (Fe,Cr)-Mischhydroxide gebunden. Die Ergebnisse der selektiven Extraktionen für die Schicht 30-65 cm deuten auf eine starke Assoziation mit Aluminium hin, was sich durch die belegte Anionensorptionskapazität von ITM erklären ließe. Die Bindung von Arsenat an natürliche ITM ist in der Literatur allerdings noch nicht beschrieben worden.

Das Verhalten von Chrom in diesem Boden ist komplexer. Ein Teil des eingetragenen Chromats wurde bis in das Grundwasser verlagert, wie durch Grundwasseruntersuchungen nachgewiesen wurde. Der jetzt noch im Boden befindliche Chrom-Anteil liegt wahrscheinlich in der Oxidationsstufe +3 überwiegend in Form von Hydroxiden und Oxidhydroxiden vor. Als Redoxpartner für Chromat kamen organische Substanz oder bei der Mineralverwitterung freigesetztes Fe(II) in Frage, wobei letzterer Prozess bei dem vorliegenden Ausgangsmaterial nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Ausbringung von Fe(II)-Sulfat stellte einen effektiven Redoxpartner für Chromat bereit. Die Bildung von amorphen Fe-Cr-Mischphasen ist wahrscheinlich und wird durch die molaren Verhältnisse von Fe zu Cr in den selektiven Extraktionen unterstützt (Loyaux-Lawniczak et al., 2000). Die entstandenen Cr(III)-Verbindungen, ob mit oder ohne Eisen, stellen ihrerseits einen effektiven Adsorbenten dar und haben somit ebenfalls eine Zunahme der Sorptionskapazität für nachfolgend eingetragenes As und Cr bewirkt.

Die aus den selektiven Extraktionen entwickelten Modellvorstellungen über die Bindung von As und Cr in diesem Boden wurden durch die Untersuchung der pH-abhängigen Freisetzung unterstützt, wobei eine eindeutige Interpretation dadurch erschwert wurde, dass sich Freisetzung aufgrund von Desorption und Freisetzung aufgrund von Auflösung der Adsorbenten nicht trennen ließen.

Basierend auf den in den vorangegangenen Absätzen dargelegten Überlegungen beruht die Freisetzung von Chrom vor allem auf der Auflösung einer Festphase, während die Freisetzung von Arsen durch Desorption aus Oberflächenkomplexen verursacht wird.

Die Standard-Elutionsversuche demonstrierten ein hohes Mobilisierungspotential von Arsen und Chrom. Besonders in den stark belasteten Schichten oberhalb 6 cm stellten sich in allen Verfahren hohe Konzentrationen mit $\text{As} \geq 275 \mu\text{g L}^{-1}$ und $\text{Cr} \geq 184 \mu\text{g L}^{-1}$ ein (Einzelarbeit A). Im Bodensättigungsextrakt hingegen wurden über das gesamte Profil hohe Arsen- und Chromkonzentrationen gemessen (Abb. 3). Die Normierung der freigesetzten Stoffmengen mit den jeweiligen Gesamtgehalten ließ eine in den unteren Schichten stark erhöhte Eluierbarkeit erkennen. Die eingesetzten Verfahren

waren nicht geeignet, für As und Cr einen mobilisierenden Faktor eindeutig zu identifizieren.

Die Elutionsversuche und die Extraktionen zeigten darüber hinaus auf, dass die hohen PAK-Feststoffgehalte in den oberflächennahen Schichten die Freisetzung von Arsen und Chrom und die Effizienz der Extraktionsmittel durch eine Abschirmung von Oberflächen vermutlich beeinträchtigten (Einzelarbeiten A und B).

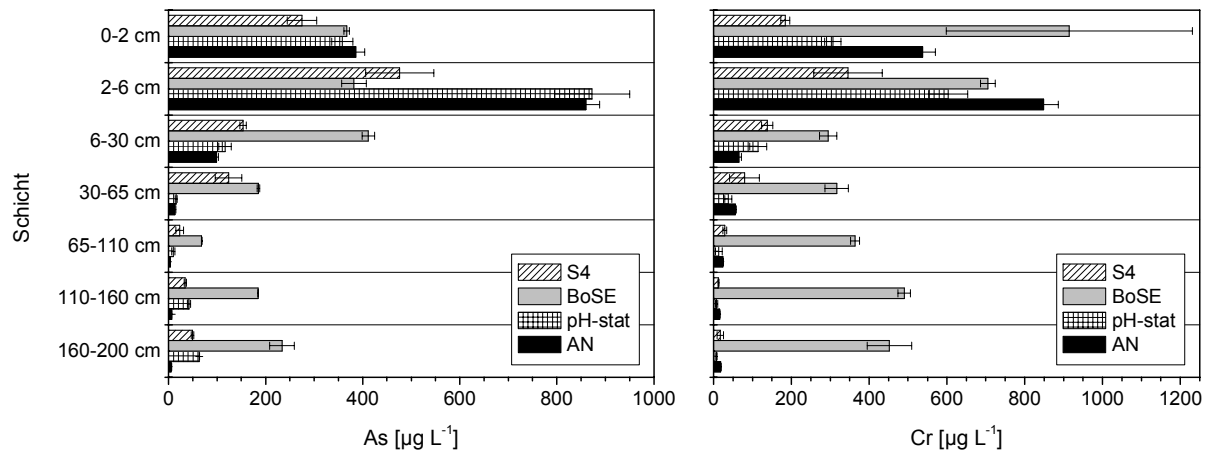


Abb. 3: Arsen- und Chromkonzentrationen in den Standard-Elutionsversuchen.

Auch in den Säulenversuchen, die für die Schichten zwischen 30 cm und 160 cm durchgeführt wurden, wurde die ausgeprägte Mobilisierbarkeit von As und Cr bestätigt (Einzelarbeit C). Die in den Perkolaten gemessenen Maximalkonzentrationen lagen jeweils im Größenbereich der im BoSE ermittelten Konzentrationen und traten immer zu Beginn der Perkolation auf. Die Chromkonzentrationen zeigten innerhalb des ersten ausgewaschenen Porenvolumens einen steilen Abfall, der in diesem Ausmaß nicht bei Arsen beobachtet wurde. Die Feldsäulen spiegelten die hohe räumliche Variabilität der Gesamtgehalte durch hohe Streuungen der gemessenen Konzentrationen in den Perkolaten innerhalb einer Schicht wider. Die Perkulationsmethodik bot gegenüber den Elutionsversuchen (Einzelarbeit A) Mehrinformation in der Hinsicht, dass nicht nur – wie in den Elutionsversuchen – Konzentrationen nach einer längeren Equilibrierungsphase ermittelt wurden, sondern auch die Stoffnachlieferung in die perkolierende Phase bewertet werden konnte. Trotz des einfachen technischen Aufbaus und der Durchströmung mit sich passiv einstellenden Flussraten lieferten die mit Mischprobenmaterial manuell gepackten Laborsäulen gut reproduzierbare Austragskurven für jeweils eine Schicht. Die mittleren Eigenschaften der Feldsäulen wurden durch die Laborsäulen gut repräsentiert (Einzelarbeit C).

Die Säulenversuche erlaubten eine Evaluierung der zeitabhängigen Stofffreisetzung (Einzelarbeit D). Der Arsenaustrag konnte in allen drei Schichten mit einem linearen Modell beschrieben werden; unter den Experimentbedingungen ergab sich eine in Abhängigkeit der Durchflussmenge konstante Freisetzung von Arsen in die Lösungsphase. Die aus den Modellanpassungen abgeleiteten Arsen-Freisetzungsraten der Laborsäulen unterschieden sich deutlich in den drei untersuchten Schichten (Abb. 4). Die Fließunterbrechung hatte keinen messbaren Einfluss auf den Arsenaustrag. Falls die Arsenfreisetzung kinetisch limitiert war, reichten fünf Tage nicht zur Detektion aus. Auf Basis des linearen effektiven Freisetzungsmechanismus wurde für jede Schicht ein Verteilungskoeffizient K_d abgeschätzt; er betrug in H4 $1493 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, in H5 $450 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und in H6 $125 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Die K_d -Werte implizieren, dass die Sorptionskapazität des Bodens für Arsen mit der Tiefe sinkt, und bestätigen daher die in den Elutionsversuchen beobachtete, mit der Tiefe zunehmende Eluierbarkeit von Arsen.

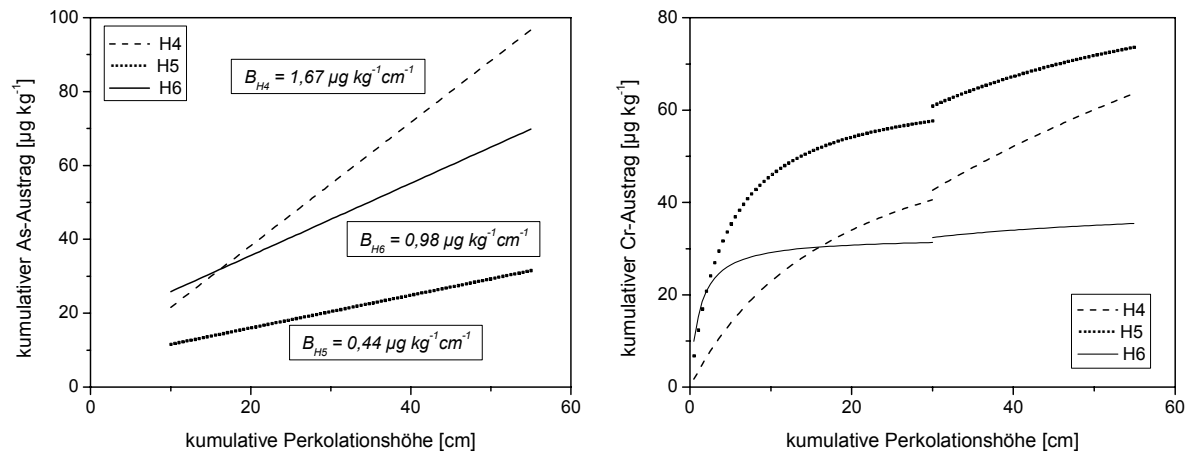


Abb. 4: Beschreibung des kumulativen Austrags von Arsen (links) und Chrom (rechts) aus den Laborsäulen in Abhängigkeit der Durchflussmenge mit empirischen Modellen. H4: 30-65 cm, H5: 65-110 cm, H6: 110-160 cm. B bezeichnet die Freisetzungsrate von Arsen.

Chrom zeichnete sich durch eine zu Beginn des Versuchs starke Freisetzung aus. Im weiteren Verlauf der Perkolation nahmen die Freisetzungsraten jedoch deutlich ab, besonders in den Schichten zwischen 65 cm und 160 cm (Abb. 4). An die kumulativen Austragskurven konnte gut eine asymptotische Funktion angepasst werden. Die Fließunterbrechung resultierte in einem deutlichen Anstieg der Chromkonzentrationen in den Perkolaten. Da die Dauer der Fließunterbrechung nicht variiert wurde, konnte nicht abschließend beurteilt werden, ob die Chromkonzentrationen bei Wiederaufnahme der Perkolation nahe am Gleichgewicht lagen. Die Reaktion auf die Fließunterbrechung verdeutlichte jedoch, dass während der Durchströmung der Bodensäulen hinsichtlich der Chromverteilung ein Ungleichgewicht zwischen Fest- und Lösungsphase herrschte.

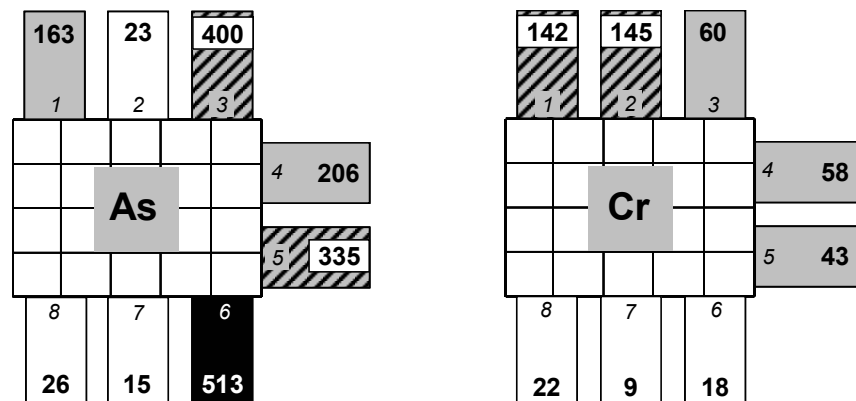


Abb. 5: Räumliche Variabilität der mittleren Sickerwasserkonzentrationen (fett, in $\mu\text{g L}^{-1}$) der acht Sickerwassersammler (kursive Ziffern; ungerade: 150 cm Beprobungstiefe, gerade: 100 cm). Einordnung in Klassen von niedrig (weiß), mittel (grau), hoch (schraffiert) und sehr hoch (schwarz). Klasseneinteilung unterschiedlich für As und Cr.

Die in den Laborversuchen beobachtete hohe Eluierbarkeit von As und Cr wurde in der zehnmonatigen Sickerwasserbeprobung bestätigt (Einzelarbeit E). Die gemessenen Sickerwasserkonzentrationen lagen, gemittelt über Raum und Zeit, bei $167 \mu\text{g L}^{-1}$ As bzw. bei $62 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr. Die Konzentrationen variierten allerdings räumlich stark über zwei bis drei Größenordnungen, während die zeitliche Variabilität moderat blieb (Abb. 5). Es bestand weder ein Zusammenhang mit der Beprobungstiefe noch mit hydrochemischen Parametern wie pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit. Es wurde deutlich, dass

für diesen Standort keine „typischen“ Sickerwasserkonzentrationen abgeleitet werden konnten. Die aufgefangenen Sickerwassermengen betrugen etwa 1-5% der abgeschätzten Nettoinfiltration während des Beprobungszeitraums und waren damit sehr niedrig.

Die obersten fünf Zentimeter des Bodens zeichneten sich in den meisten Fällen durch eine extreme Hydrophobizität aus. Da die obersten Bodenschichten ein Einzelkorngefüge aufwiesen, mussten sich diese wasserabweisenden Eigenschaften auf hydrophobe Hüllen um die Körner zurückführen lassen. Der Farbracer-Versuch offenbarte einen stark präferenziellen Wasserfluss, der durch die hydrophobe Bodenoberfläche induziert wurde. Das Phänomen der präferenziellen Wasserbewegung in Form von Fingerfluss in wasserabweisenden Böden ist experimentell und mittels Computermodellen intensiv untersucht worden (z.B. Dekker und Ritsema, 1994; Bauters et al., 1998; Nguyen et al., 1999b; Carrillo et al., 2000; de Rooij and de Vries, 1996; Nieber et al., 2000; van den Bosch et al., 1999). Konkrete Untersuchungen der Implikationen speziell des Fingerflusses in grobkörnigen Substraten für den Stofftransport sind nur für nicht-reaktive Stoffe dokumentiert (Kim et al., 2005; Clothier et al., 2000; Nguyen et al., 1999a; Larsson et al., 1999; Van Dam et al., 1990). Sie weisen darauf hin, dass die Verweilzeit von Stoffen in Böden durch Fingerfluss, ähnlich wie in Böden mit Makroporenfluss, deutlich verringert wird.

Die Untersuchung der Effekte der hydrophoben Bodenoberfläche auf den Stofftransport in der Simulationsstudie (Einzelarbeit F) ergab, dass die präferenzielle Infiltration zu einem im Vergleich mit dem homogenen Fall verstärkten Stoffaustrag führt, solange der Stoffeintrag in den Boden anhält. Sobald aber kein Eintrag mehr erfolgt und die präferenziellen Fließbahnen ausgewaschen sind, sinken die Stoffausträge deutlich unter die des homogenen Vergleichsprofils ab. Der präferenzielle Fluss führt also zu einem effektiven Umfließen der kontaminierten Bereiche in den oberflächennahen Bodenschichten. Die räumliche Variabilität sowohl der Gesamtgehalte als auch der Sickerwasserkonzentrationen, die im Freiland beobachtet wurde, kann mit dem präferenziellen Fließgeschehen erklärt werden.

Ohne direkte Untersuchung war die Rückhaltewirkung der ungesättigten Bodenzone unterhalb 200 cm bis zum Grundwassersaum kaum einzuschätzen. Das Ausgangsmaterial - quarzreicher Flugsand im Mittel- bis Grobsandbereich - ließ eine nur geringe Rückhaltekapazität vermuten. Die Beprobung des Grundwassers stellte daher das letzte und entscheidende Glied in der Untersuchungskette dar (Einzelarbeit E). Es zeigte sich, dass die hohe Mobilität von Chrom bestätigt wurde; die Chromkonzentrationen in den Grundwasserproben lagen zwischen 53 und 326 $\mu\text{g L}^{-1}$. Arsen hingegen wurde in nur geringen Konzentrationen ($< 10 \mu\text{g L}^{-1}$) gemessen.

4.4 Schlussfolgerungen

Mit einer Vielzahl von Methoden wurden am Beispiel eines Holzimprägnierstandortes die Mechanismen beleuchtet, die die Verlagerung von Arsen und Chrom als wirksame Komponenten in Holzschutzmitteln in der ungesättigten Bodenzone bestimmen. Gleichzeitig wurden verschiedene Ansätze zur Abschätzung der Mobilität von Arsen und Chrom im Boden im Hinblick auf ihre Aussagekraft bewertet. Nachstehend werden die wesentlichen Schlussfolgerungen dieser Studie hinsichtlich der formulierten Zielsetzungen zusammengefasst.

Transportkontrollierende Mechanismen

Eine Festlegung von Arsen und Chrom fand vor allem in den obersten 65 cm des Bodenprofils statt. Dabei lagen die Gesamtgehalte in der Schicht, die dem Bs-Horizont eines Podsoles entsprach (30-65 cm), trotz der hier zu erwartenden hohen Sorptionskapazität des Bodens durch die Anreicherung von Eisen- und Aluminiumverbindungen deutlich niedriger als in den oberflächennahen Schichten. Dieses lässt sich auf zwei Faktoren zurückführen:

- (1) Auch wenn der Lagerplatz seit Jahrzehnten vegetationsfrei war, enthielten die oberflächennahen Schichten sicherlich in ausreichendem Umfang organische Substanzen, die zu einer Reduktion des eingetragenen Chromats zu Cr(III) an Ort und Stelle geführt haben. Durch die Redoxeigenschaften von Chrom ergaben sich bedeutsame Wechselwirkungen für die Zusammensetzung der Festphase: Die Reduktion von Cr(VI) führte zur Neubildung reaktiver Cr(III)-Festphasen, die ihrerseits als Adsorbenten für nachfolgend eingetragenes Arsen und Chrom wirken konnten, d.h. der hohe Eintrag von Chromat modifizierte die Sorptionseigenschaften des Bodens.
- (2) Die diesen Standort auszeichnende oberflächliche Applikation von Fe(II)-Sulfat als Sanierungsmaßnahme bewirkte zusätzlich eine starke Erhöhung des Angebots an Bindungspartnern und damit eine verstärkte Anreicherung von Arsen und Chrom in den obersten Schichten.

Die Wechselwirkungen von Arsen mit der Festphase sind adsorptiver Natur. Besonders auffällig war in diesem Zusammenhang die Assoziation von Arsen mit schwach kristallinen Aluminiumverbindungen in der mit einem Podsol-Bs-Horizont korrespondierenden Schicht. Chrom hingegen liegt überwiegend als Cr(III)- bzw. Cr(III)/Fe(III)-Festphase vor. Beide Elemente zeigen ein deutlich unterschiedliches Freisetzungsverhalten in die perkolierende Lösungsphase.

Neben der Fe(II)-Applikation weist dieser Standort als weitere Besonderheit einen durch die Hydrophobizität der Oberflächenschicht induzierten stark präferenziellen Fluss auf, der hinsichtlich mehrerer Aspekte wichtige Konsequenzen hat. Er beeinflusst maßgeblich den Stofftransport, indem ein Großteil der Bodenmatrix nicht mehr oder nur in geringem Ausmaß durchströmt wird. In der Phase des Eintrags von Schadstoffen in den Boden bedeutet das, dass große Stoffmengen in kurzer Zeit bis in das Grundwasser transportiert werden können. Die Filterwirkung der ungesättigten Bodenzone ist in diesem Falle stark herabgesetzt. Dieses gilt auch für Stoffe, die normalerweise im Boden einer starken Retention unterworfen sind, und wurde beispielsweise im Zusammenhang mit der Verlagerung von Pestiziden in Böden vielfach experimentell belegt (z.B. Jury et al., 1986; Klavivko et al., 1991; Shipitalo and Edwards, 1996; Scorza et al., 2004). Sobald kein Stoffeintrag mehr stattfindet, verursacht das präferenzielle Fließgeschehen ein effektives Umfließen kontaminierter Bereiche, wodurch eine mögliche Grundwassergefährdung deutlich verringert wird. Mit dem Phänomen des präferenziellen Flusses lässt sich auch die beobachtete hohe räumliche Variabilität der Gesamtgehalte und der Sickerwasserkonzentrationen von Arsen und Chrom am Versuchsstandort erklären. Beprobungsstrategien an derartigen Standorten müssen entsprechend angepasst werden, z.B. durch eine räumlich hoch aufgelöste Bestimmung von Gesamtgehalten. Die technischen Anforderungen an eine repräsentative Charakterisierung von Sickerwasser in einem Boden mit präferenziellem Transportregime sind sehr hoch und oftmals kaum realisierbar. Dieses wurde während der Sickerwassererfassung im Rahmen dieser Studie deutlich. Kontaktprobleme zwischen Sammler und Boden mögen in einigen Fällen zu den geringen Sammeleffizienzen der zur Sickerwasserbeprobung eingesetzten PE-Röhren geführt haben. Die hauptsächliche Ursache lag jedoch in dem durch die Hydrophobizität hervorgerufenen präferenziellen Fluss begründet.

Evaluierung von Methoden zur Abschätzung der Mobilität

Die in den Elutionsversuchen ermittelten Arsen- und Chromkonzentrationen ergaben ein sehr variables Bild hinsichtlich der auftretenden Konzentrationsbereiche innerhalb der einzelnen Schichten. Der Bodensättigungsextrakt, der aufgrund seines engen Feststoff-/Lösungsverhältnisses und dem Verzicht auf Schütteln der Bodensuspension mit Einschränkungen als relativ naturnah bezeichnet werden kann, deutete eine hohe Mobilität beider Elemente über das gesamte beprobte Profil an. Dieses korrespondierte mit den in den Säulenversuchen gemachten Beobachtungen. Die im Freiland aus den Schichten zwischen 30-160 cm entnommenen Säulen zeichneten sich durch eine ausgeprägte Streuung der mobilisierten Konzentrationen aus. Die Perkolationsexperimente mit im Labor befüllten Säulen lieferten hingegen gut reproduzierbare Ergebnisse. Beide Varianten der Säulenversuche bestätigten die in den Bodensättigungsextrakten gemessenen Konzentrationsspannen und somit die hohe Mobilität von Arsen und Chrom auch in den Bodenbereichen mit relativ geringen Gesamtgehalten. Die zehnmonatige Sickerwasserbeprobung im Freiland zeigte, dass sowohl der Bodensättigungsextrakt als auch die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Perkulationsmethodik gleichermaßen geeignet waren, die *in-situ* auftretenden Maximalkonzentrationen abzuschätzen. Auch im Feld treten Arsen und Chrom zumindest in den obersten 200 cm der ungesättigten Zone in hohen Konzentrationen auf.

Ein Vergleich mit den in der Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV, 1999) angegebenen Prüfwerten für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser (Arsen: $10 \mu\text{g L}^{-1}$, Chrom (gesamt): $50 \mu\text{g L}^{-1}$) zeigte, dass die im Bodensickerwasser gemessenen Konzentrationen in vielen Fällen deutlich höher lagen. Diese Prüfwerte gelten für den Übergangsbereich von ungesättigter zu gesättigter Zone („Ort der Beurteilung“), können aber als Orientierungshilfe herangezogen werden. Da das Grundwasser an dem in der Bundes-Bodenschutzverordnung spezifizierten „Ort der Beurteilung“ entnommen wurde, konnten die Messwerte direkt den Prüfwerten für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser gegenübergestellt werden. Hinsichtlich einer Verlagerung bis in das Grundwasser stellt Chrom nach wie vor ein Problem an diesem Standort dar. Der Prüfwert wurde während des gesamten Beprobungszeitraums deutlich überschritten. Auch wenn keine chemische Speziesbestimmung durchgeführt wurde, besteht die begründete Vermutung, dass es sich dabei um - im Vergleich zu Chromat - erheblich weniger toxisches dreiwertiges Chrom handelt. Angesichts der im Bodensickerwasser teilweise stark erhöhten Arsenkonzentrationen waren die im Grundwasser geringen Arsenwerte überraschend. Hier werden gleichzeitig die Grenzen der zur Beurteilung der Mobilität von Arsen und Chrom eingesetzten Methoden deutlich. Zum einen kann die Rückhaltekapazität der ungesättigten Bodenzone unterhalb des intensiv untersuchten Bereichs ohne direkte Beprobung nur unzureichend eingeschätzt werden. Zum anderen müssen bei der Wahl der Technik der Sickerwasserbeprobung Kompromisse eingegangen werden. Der am Versuchsstandort vorliegende Boden im Mittel- bis Grobsandbereich erforderte den Einsatz von Unterdruck für das erfolgreiche Sammeln von Bodensickerwasser. Auf diese Weise ließ sich zwar die Sickerwasserbeschaffenheit in der Bodenzone der Probenahme bestimmen, es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass die eingesetzte Technik nur zu einem Teil die Zusammensetzung des Sickerwassers widerspiegelt, das sich Richtung Grundwasser bewegt. Unter dem Aspekt der ausgeprägten räumlichen Heterogenität der Fließprozesse reicht die Einrichtung einer Grundwassermessstelle allerdings nicht aus, um eine repräsentative Charakterisierung der Beschaffenheit des Grundwassers unter dem Lagerplatz zu gewährleisten.

Die hier evaluierten Methoden zur Abschätzung der Mobilität von Stoffen ermöglichen allesamt keine Identifizierung der der Stofffreisetzung zugrunde liegenden Prozesse. Dieses kann nur über die Durchführung gezielter Versuchsansätze im Labor geleistet werden.

Fazit

Die Effekte der Fe(II)-Applikation auf die Bindung von Arsen und Chrom im Boden und die sich durch das präferenzielle Transportregime ergebenden Implikationen für die Stoffverlagerung sind spezifisch für den in dieser Studie betrachteten Versuchsstandort. Als wesentliche, über den Standort hinausgehende Erkenntnisse können folgende festgehalten werden:

Die im Rahmen dieser Studie erstmals eingesetzte Technik der Sickerwassererfassung stellt eine robuste und aufgrund der Größe der Sammelkörper im Vergleich zu konventionellen Saugkerzen repräsentativere Methode dar. Der getestete, einfache Säulenversuch liefert reproduzierbare Ergebnisse und rechtfertigt den technischen und zeitlichen Mehraufwand mit einem erheblich höheren Informationsgehalt, als statische Elutionsversuche ihn aufweisen.

Das in den Holzschutzmitteln enthaltene Chromat wird in Böden schnell reduziert und bildet eine reaktive Cr(III)-Festphase, die das Retentionsvermögen und somit die Filterwirkung des Bodens erhöht. An Standorten mit Arsen- und Chrombelastungen aus dem Eintrag von Holzschutzmitteln ist mit einer ausgeprägten Mobilität und mit hohen Konzentrationen im Bodensickerwasser zu rechnen. Auch nach der Stilllegung von Holzimprägnierwerken kann das Risiko einer Grundwasserkontamination durch Stoffeinträge aus der ungesättigten Bodenzone für viele Jahre fortbestehen.

4.5 Literatur

- Ainsworth, C.C., Girvin, D.C., Zachara, J.M. and Smith, S.C., 1989. Chromate Adsorption on Goethite - Effects of Aluminum Substitution. *Soil Science Society of America Journal*, 53(2): 411-418.
- Akratanakul, S., Boersma, L. and Klock, G.O., 1983. Sorption Processes in Soils as Influenced by Pore Water Velocity .2. Experimental Results. *Soil Science*, 135(6): 331-341.
- Alfaweb, 1995. Vorgehensweise bei Verdacht auf Untergrundkontaminationen durch Holzschutzmittelanwendung, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 21/95. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg.
- Allinson, G., Turoczy, N.J., Kelsall, Y., Allinson, M., Stagnitti, F., Lloyd-Smith, J., Nishikawa, M., 2000. Mobility of the constituents of chromated copper arsenate in a shallow sandy soil. *New Zealand Journal of Agricultural Research* 43(1): 149-156.
- Andersen, S., Rasmussen, G., Snilsberg, P., Amundsen, C.E. and Westby, T., 1996. Assessing toxicity and mobilisation of impregnation salts at a contaminated site. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 354(5-6): 676-680.
- APVMA, 2005. Some uses of CCA timber treatments to be phased out. Media release by Australian Pesticides & Veterinary Medicines Authority, 15 March 2005. Verified 24.03.05: <http://www.apvma.gov.au/media/mr0501.shtml>.
- Arai, Y., Elzinga, E.J. and Sparks, D.L., 2001. X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 235(1): 80-88.
- Arai, Y. and Sparks, D.L., 2002. Residence time effects on arsenate surface speciation at the aluminum oxide-water interface. *Soil Science*, 167(5): 303-314.
- Balasoïu, C.F., Zagury, G.J. and Deschenes, L., 2001. Partitioning and speciation of chromium, cop-

- per, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. *Science of the Total Environment*, 280(1-3): 239-255.
- Barbee, G.C. and Brown, K.W., 1986. Comparison between Suction and Free-Drainage Soil Solution Samplers. *Soil Science*, 141(2): 149-154.
- Baron, D., Palmer, C.D. and Stanley, J.T., 1996. Identification of two iron-chromate precipitates in a Cr(VI)-contaminated soil. *Environmental Science & Technology*, 30(3): 964-968.
- Bartlett, R.I. and James, B.R., 1988. Mobility and Bioavailability of Chromium in Soils. In: J.O. Nriagu and E. Nieboer (Editors), *Chromium in the Natural and Human Environments*. John Wiley, New York.
- Bauters, T.W.J., DiCarlo, D.A., Steenhuis, T.S. and Parlange, J.Y., 1998. Preferential flow in water-repellent sands. *Soil Science Society of America Journal*, 62(5): 1185-1190.
- BayLfW, 2003. Sickerwasserprognose – Forschung und Praxis. Beiträge der 56. Fachtagung “Stoffbewertung und Gewässerökologie“. Herausgegeben vom Bayerischen Landesamt für Wasserwirtschaft. Oldenbourg Industrieverlag, München.
- BBodSchV, 1999. Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999, BGBl. I, S. 1554.
- Bhattacharya, P., Mukherjee, A.B., Jacks, G. and Nordqvist, S., 2002. Metal contamination at a wood preservation site: characterisation and experimental studies on remediation. *Science of the Total Environment*, 290(1-3): 165-180.
- Bidoglio, G., Gibson, P.N., Ogorman, M. and Roberts, K.J., 1993. X-Ray-Absorption Spectroscopy Investigation of Surface Redox Transformations of Thallium and Chromium on Colloidal Mineral Oxides. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 57(10): 2389-2394.
- Bolan, N.S., Adriano, D.C., Natesan, R. and Koo, B.-J., 2003. Effects of Organic Amendments on the Reduction and Phytoavailability of Chromate in Mineral Soil. *Journal of Environmental Quality*, 32(1): 120-128.
- Boll, J., Steenhuis, T.S. and Selker, J.S., 1992. Fiberglass Wicks for Sampling of Water and Solutes in the Vadose Zone. *Soil Science Society of America Journal*, 56(3): 701-707.
- Brandi-Dohrn, F.M., Dick, R.P., Hess, M. and Selker, J.S., 1996. Field evaluation of passive capillary samplers. *Soil Science Society of America Journal*, 60(6): 1705-1713.
- Brookins, D.G., 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin.
- Brusseau, M.L., Rao, P.S.C., Jessup, R.E. and Davidson, J.M., 1989. Flow interruption: A method for investigating sorption nonequilibrium. *Journal of Contaminant Hydrology*, 4(3): 223-240.
- Brusseau, M.L., Hu, Q. and Srivastava, R., 1997. Using flow interruption to identify factors causing nonideal contaminant transport. *Journal of Contaminant Hydrology*, 24(3-4): 205-219.
- Buerge, I.J. and Hug, S.J., 1998. Influence of organic ligands on chromium(VI) reduction by iron(II). *Environmental Science & Technology*, 32(14): 2092-2099.
- Bull, D.C., 2001. The chemistry of chromated copper arsenate II. Preservative-wood interactions. *Wood Science and Technology*, 34(6): 459-466.
- BUWAL, 2000. Richtlinie für die Durchführung von Eluattests gemäß Altlastenverordnung, Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- Camobreco, V.J., Richards, B.K., Steenhuis, T.S., Peverly, J.H. and McBride, M.B., 1996. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. *Soil Science*, 161(11): 740-750.
- Carey, P.L., Bidwell, V.J. and McLaren, R.G., 2002. Chromium(VI) leaching from large undisturbed

- soil lysimeters following application of a simulated copper-chromium-arsenic (CCA) timber preservative. *Australian Journal of Soil Research*, 40(2): 351-365.
- Carrillo, M.L.K., Letey, J. and Yates, S.R., 2000. Unstable water flow in a layered soil: II. Effects of an unstable water-repellent layer. *Soil Science Society of America Journal*, 64(2): 456-459.
- Charlet, L. and Manceau, A.A., 1992. X-Ray Absorption Spectroscopic Study of the Sorption of Cr(III) at the Oxide Water Interface .2. Adsorption, Coprecipitation, and Surface Precipitation on Hydrated Ferric-Oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 148(2): 443-458.
- Chiu, V.Q. and Hering, J.G., 2000. Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. *Environmental Science & Technology*, 34(10): 2029-2034.
- Clothier, B.E., Vogeler, I. and Magesan, G.N., 2000. The breakdown of water repellency and solute transport through a hydrophobic soil. *Journal of Hydrology*, 231-232: 255-264.
- Cooper, P.A., Ung, Y.T. and Kamden, D.P., 1997. Fixation and leaching of red maple (*Acer rubrum* L) treated with CCA-C. *Forest Products Journal*, 47(2): 70-74.
- Cooper, P.A., Jeremic, D., Taylor, J.L., Ung, Y.T. and Kazi, F., 2001. Effect of humic acid on leaching of CCA from treated wood. *Forest Products Journal*, 51(9): 73-77.
- Crawford, R.J., Harding, I.H. and Mainwaring, D.E., 1993. Adsorption and Coprecipitation of Single Heavy-Metal Ions onto the Hydrated Oxides of Iron and Chromium. *Langmuir*, 9(11): 3050-3056.
- Cremer, S. und Obermann, P., 1992. Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens. Band 6, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen.
- Darland, J.E. and Inskeep, W.P., 1997. Effects of pH and phosphate competition on the transport of arsenate. *Journal of Environmental Quality*, 26(4): 1133-1139.
- de Rooij, G.H. and de Vries, P., 1996. Solute leaching in a sandy soil with a water-repellent surface layer: A simulation. *Geoderma*, 70(2-4): 253-263.
- Dekker, L.W. and Ritsema, C.J., 1994. How Water Moves in a Water Repellent Sandy Soil .1. Potential and Actual Water Repellency. *Water Resources Research*, 30(9): 2507-2517.
- Deng, B.L. and Stone, A.T., 1996a. Surface-catalyzed chromium(VI) reduction: Reactivity comparisons of different organic reductants and different oxide surfaces. *Environmental Science & Technology*, 30(8): 2484-2494.
- Deng, B.L. and Stone, A.T., 1996b. Surface-catalyzed chromium(VI) reduction: The TiO₂-Cr-VI-mandelic acid system. *Environmental Science & Technology*, 30(2): 463-472.
- Deng, B.L., Lan, L., Houston, K. and Brady, P.V., 2003. Effects of clay minerals on Cr(VI) reduction by organic compounds. *Environmental Monitoring and Assessment*, 84(1-2): 5-18.
- DIN 19730, 1997. Bodenbeschaffenheit - Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung., Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 38414-S4, 1984. Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser, Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN 13346, 2001. Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor – Extraktions-verfahren mit Königswasser. Beuth Verlag, Berlin.
- Durner, W., Hopp, L., Buczko, U. und Peiffer, S., 2004. Durchführung von Säulenversuchen, Elutionen, Lysimeterversuchen und Stofftransportmodellierungen im Hinblick auf die Verfahrensoptimierung zur Sickerwasserprognose. Abschlussbericht, 273 S. Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth.

- Eary, L.E. and Rai, D., 1987. Kinetics of Chromium(III) Oxidation to Chromium(VI) by Reaction with Manganese-Dioxide. *Environmental Science & Technology*, 21(12): 1187-1193.
- Eary, L.E. and Rai, D., 1991. Chromate Reduction by Subsurface Soils under Acidic Conditions. *Soil Science Society of America Journal*, 55(3): 676-683.
- EC, 2002. Wood Preservation Web Site of Environment Canada. http://www.ec.gc.ca/toxics/wood-bois/index_e.htm, verified 15.04.05.
- Europäische Kommission, 2003. Commission Directive 2003/2/EC of 6 January 2003 relating to restrictions on the marketing and use of arsenic (tenth adaptation to technical progress to Council Directive 76/769/EEC). *Official Journal of the European Communities*, L 4, S. 9-11; <http://europa.eu.int>.
- Farquhar, M.L., Charnock, J.M., Livens, F.R. and Vaughan, D.J., 2002. Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: An X-ray absorption spectroscopy study. *Environmental Science & Technology*, 36(8): 1757-1762.
- Fendorf, S.E., Zasoski, R.J. and Burau, R.G., 1993. Competing Metal-Ion Influences on Chromium(III) Oxidation by Birnessite. *Soil Science Society of America Journal*, 57(6): 1508-1515.
- Fendorf, S.E. and Sparks, D.L., 1994. Mechanisms of Chromium(III) Sorption on Silica .2. Effect of Reaction Conditions. *Environmental Science & Technology*, 28(2): 290-297.
- Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P. and Sparks, D.L., 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite .1. Surface structure. *Environmental Science & Technology*, 31(2): 315-320.
- Fendorf, S., Wielinga, B.W. and Hansel, C.M., 2000. Chromium transformations in natural environments: The role of biological and abiological. processes in chromium(VI) reduction. *International Geology Review*, 42(8): 691-701.
- Francesconi, K.A. and Kuehnelt, D., 2002. Arsenic Compounds in the Environment. In: W.T. Frankenberger (Editor), *Environmental Chemistry of Arsenic*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Francis, C.A., Obratsova, A.Y. and Tebo, B.M., 2000. Dissimilatory metal reduction by the facultative anaerobe *Pantoea agglomerans* SP1. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(2): 543-548.
- Fuller, C.C., Davis, J.A. and Waychunas, G.A., 1993. Surface-Chemistry of Ferrihydrite .2. Kinetics of Arsenate Adsorption and Coprecipitation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 57(10): 2271-2282.
- GAB, 2005. Gesellschaft zur Altlastensanierung in Bayern mbH. <http://www.altlasten-bayern.de>, verified 17.04.05.
- Gao, Y. and Mucci, A., 2001. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65(14): 2361-2378.
- Goldberg, S. and Johnston, C.T., 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234(1): 204-216.
- Goldberg, S., 2002. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 66(2): 413-421.
- Grafe, M., Eick, M.J. and Grossl, P.R., 2001. Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon. *Soil Science Society of America Journal*, 65(6): 1680-1687.
- Grafe, M., Eick, M.J., Grossl, P.R. and Saunders, A.M., 2002. Adsorption of Arsenate and Arsenite

- on Ferrihydrite in the Presence and Absence of Dissolved Organic Carbon. *J Environ Qual*, 31(4): 1115-1123.
- Grossl, P. and Sparks, D.L., 1995. Evaluation of contaminant ion adsorption/desorption on goethite using pressure-jump relaxation kinetics. *Geoderma*, 67(1-2): 87-101.
- Grossl, P.R., Eick, M., Sparks, D.L., Goldberg, S. and Ainsworth, C.C., 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite .2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. *Environmental Science & Technology*, 31(2): 321-326.
- Grossmann, J. and Udluft, P., 1991. The Extraction of Soil-Water by the Suction-Cup Method - a Review. *Journal of Soil Science*, 42(1): 83-93.
- Gustafsson, J.P., Bhattacharya, P., Bain, D.C., Fraser, A.R. and McHardy, W.J., 1995. Podzolisation Mechanisms and the Synthesis of Imogolite in Northern Scandinavia. *Geoderma*, 66(3-4): 167-184.
- Habbe, K.A., 1997. Die äolischen Sandablagerungen vor dem Stufenhang der Nördlichen Frankenalb - Probleme, Beobachtungen, Schlussfolgerungen., *Mitteilungen der Fränkischen Geographischen Gesellschaft*, Erlangen, pp. 1-73.
- Halter, W.E. and Pfeifer, H.R., 2001. Arsenic(V) adsorption onto alpha-Al₂O₃ between 25 and 70 degrees C. *Applied Geochemistry*, 16(7-8): 793-802.
- Hansel, C.M., Wielinga, B.W. and Fendorf, S.R., 2003. Structural and compositional evolution of Cr/Fe solids after indirect chromate reduction by dissimilatory iron-reducing bacteria. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67(3): 401-412.
- Hendershot, W.H. and Courchesne, F., 1991. Comparison of Soil Solution Chemistry in Zero Tension and Ceramic-Cup Tension Lysimeters. *Journal of Soil Science*, 42(4): 577-583.
- Hingston, J.A., Collins, C.D., Murphy, R.J. and Lester, J.N., 2001. Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review. *Environmental Pollution*, 111(1): 53-66.
- Hopp, L., Durner, W. und Peiffer, S., 2003. Ermittlung der Sickerwasserkonzentration an kontaminierten Standorten - ein Vergleich. *Ländlicher Raum - Online-Fachzeitschrift des Österreichischen Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft*, 06/2003.
- Hsia, T.H., Lo, S.L., Lin, C.F. and Lee, D.Y., 1993. Chemical and Spectroscopic Evidence for Specific Adsorption of Chromate on Hydrous Iron-Oxide. *Chemosphere*, 26(10): 1897-1904.
- Hsia, T.H., Lo, S.L., Lin, C.F. and Lee, D.Y., 1994. Characterization of Arsenate Adsorption on Hydrous Iron-Oxide Using Chemical and Physical Methods. *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, 85(1): 1-7.
- Hug, S.J., Laubscher, H.U. and James, B.R., 1997. Iron(III) catalyzed photochemical reduction of chromium(VI) by oxalate and citrate in aqueous solutions. *Environmental Science & Technology*, 31(1): 160-170.
- Humphrey, D.G., 2002. The chemistry of chromated copper arsenate wood preservatives. *Re-views in Inorganic Chemistry*, 22(1): 1-40.
- Ilton, E.S. and Veblen, D.R., 1994. Chromium Sorption by Phlogopite and Biotite in Acidic Solutions at 25-Degrees-C - Insights from X-Ray Photoelectron-Spectroscopy and Electron-Microscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 58(13): 2777-2788.
- Inskeep, W.P., McDermott, T.R. and Fendorf, S., 2002. Arsenic (V)/(III) Cycling in Soils and Natural Waters: Chemical and Microbiological Processes. In: W.T. Frankenberger (Editor), *Environmental Chemistry of Arsenic*. Marcel Dekker, Inc., New York.

- Intergeo, 2005. Hungarian state railway: Remediation of a wood preserving facility. Intergeo Environmental Technology Ltd. <http://www.intergeo-consulting.com/remediation/on-site.htm>, verified 15.04.05.
- Jain, A. and Loeppert, R.H., 2000. Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *Journal of Environmental Quality*, 29(5): 1422-1430.
- Jang, Y.C., Townsend, T.G., Ward, M. and Bitton, G., 2002. Leaching of arsenic, chromium, and copper in a contaminated soil at a wood preserving site. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 69(6): 808-816.
- Jardine, P.M., Fendorf, S.E., Mayes, M.A., Larsen, I.L., Brooks, S.C. and Bailey, W.B., 1999. Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soils. *Environmental Science & Technology*, 33(17): 2939-2944.
- Jemison, J.M. and Fox, R.H., 1992. Estimation of Zero-Tension Pan Lysimeter Collection Efficiency. *Soil Science*, 154(2): 85-94.
- Johnson, G.R., Gupta, K., Putz, D.K., Hu, Q. and Brusseau, M.L., 2003. The effect of local-scale physical heterogeneity and nonlinear, rate-limited sorption/desorption on contaminant transport in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 64(1-2): 35-58.
- Kaldas, M. and Cooper, P.A., 1996. Effect of wood moisture content on rate of fixation and leachability of CCA-treated red pine. *Forest Products Journal*, 46(10): 67-71.
- Karlton, E., Bain, D.C., Gustafsson, J.P., Mannerkoski, H., Murad, E., Wagner, U., Fraser, A.R., McHardy, W.J. and Starr, M., 2000. Surface reactivity of poorly-ordered minerals in podzol B horizons. *Geoderma*, 94: 265-288.
- Karthein, R., Motschi, H., Schweiger, A., Ibric, S., Sulzberger, B. and Stumm, W., 1991. Interactions of Chromium(III) Complexes with Hydrous Delta-Al₂O₃ - Rearrangements in the Coordination Sphere Studied by Electron-Spin-Resonance and Electron Spin-Echo Spectroscopies. *Inorganic Chemistry*, 30(7): 1606-1611.
- Katz, S.A. and Salem, H., 1994. The biological and environmental chemistry of chromium. VCH Publishers, Inc., New York, 214 pp.
- Khaodhiar, S., Azizian, M.F., Osathaphan, K. and Nelson, P.O., 2000. Copper, chromium, and arsenic adsorption and equilibrium modeling in an iron-oxide-coated sand, background electrolyte system. *Water Air and Soil Pollution*, 119(1-4): 105-120.
- Kim, Y.J., Darnault, C.J.G., Bailey, N.O., Parlange, J.Y. and Steenhuis, T.S., 2005. Equation for describing solute transport in field soils with preferential flow paths. *Soil Science Society of America Journal*, 69(2): 291-300.
- Kitunen, V.H., Valo, R.J. and Salkinojasalonen, M.S., 1987. Contamination of Soil around Wood-Preserving Facilities by Polychlorinated Aromatic-Compounds. *Environmental Science & Technology*, 21(1): 96-101.
- Kozuh, N., Stupar, J. and Gorenc, B., 2000. Reduction and oxidation processes of chromium in soils. *Environmental Science & Technology*, 34(1): 112-119.
- Lang, F. und Kaupenjohann, M., 2003. Quellstärkeermittlung für die Sickerwasserprognose: Chancenlose Jagd nach dem falschen Ziel? *Altlastenspektrum*, 2/2003: 80-87.
- Langner, H.W., Jackson, C.R., McDermott, T.R. and Inskeep, W.P., 2001. Rapid oxidation of arsenite in a hot spring ecosystem, Yellowstone National Park. *Environmental Science & Technology*, 35(16): 3302-3309.
- Larsson, M.H., Jarvis, N.J., Torstensson, G. and Kasteel, R., 1999. Quantifying the impact of prefer-

- ential flow on solute transport to tile drains in a sandy field soil. *Journal of Hydrology*, 215(1-4): 116-134.
- Lebow, S., Williams, R.S. and Lebow, P., 2003. Effect of simulated rainfall and weathering on release of preservative elements from CCA treated wood. *Environmental Science & Technology*, 37(18): 4077-4082.
- Lin, Z. and Puls, R.W., 2000. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology*, 39(7): 753-759.
- Lindberg, J., Sterneland, J., Johansson, P.O. and Gustafsson, J.P., 1997. Spodic material for in situ treatment of arsenic in ground water. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 17(4): 125-130.
- Liu, F., De Cristofaro, A. and Violante, A., 2001. Effect of pH, phosphate and oxalate on the adsorption/desorption of arsenate on/from goethite. *Soil Science*, 166(3): 197-208.
- Louie, M.J., Shelby, P.M., Smesrud, J.S., Gatchell, L.O. and Selker, J.S., 2000. Field evaluation of passive capillary samplers for estimating groundwater recharge. *Water Resources Research*, 36(9): 2407-2416.
- Loyaux-Lawniczak, S., Refait, P., Ehrhardt, J.J., Lecomte, P. and Genin, J.M.R., 2000. Trapping of Cr by formation of ferrihydrite during the reduction of chromate ions by Fe(II)-Fe(III) hydroxysalt green rusts. *Environmental Science & Technology*, 34(3): 438-443.
- LUA NRW, 2000. Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV), Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen.
- Lund, U. and Fobian, A., 1991. Pollution of two soils by arsenic, chromium and copper, Denmark. *Geoderma*, 49(1-2): 83-103.
- Ma, L.Q., Komar, K. M., Tu, C., Zhang, W. H., Cai, Y. and Kennelley, E. D., 2001. A fern that hyperaccumulates arsenic - A hardy, versatile, fast-growing plant helps to remove arsenic from contaminated soils. *Nature*, 409(6820): 579-579.
- Ma, L.W. and Selim, H.M., 1996. Solute transport in soils under conditions of variable flow velocities. *Water Resources Research*, 32(11): 3277-3283.
- Magid, J. and Christensen, N., 1993. Soil Solution Sampled with and without Tension in Arable and Heathland Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 57(6): 1463-1469.
- Manning, B.A. and Goldberg, S., 1997. Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science & Technology*, 31(7): 2005-2011.
- Manning, B.A., Fendorf, S.E. and Goldberg, S., 1998. Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environmental Science & Technology*, 32(16): 2383-2388.
- Manning, B.A., Fendorf, S.E., Bostick, B. and Suarez, D.L., 2002. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology*, 36(5): 976-981.
- Mao, X., Barry, D.A., Li, L., Stagnitti, F., Allinson, G. and Turoczy, N., 2004. Modelling the fate of chromated copper arsenate in a sandy soil. *Water Air and Soil Pollution*, 156(1-4): 357-377.
- Maraqa, M.A., Wallace, R.B. and Voice, T.C., 1999. Effects of residence time and degree of water saturation on sorption nonequilibrium parameters. *Journal of Contaminant Hydrology*, 36(1-2): 53-72.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. and Patrick, W.H., 1991. Effect of Redox Potential and Ph on Ar-

- senic Speciation and Solubility in a Contaminated Soil. *Environmental Science & Technology*, 25(8): 1414-1419.
- McLean, J.S., Beveridge, T.J. and Phipps, D., 2000. Isolation and characterization of a chromium-reducing bacterium from a chromated copper arsenate-contaminated site. *Environmental Microbiology*, 2(6): 611-619.
- Morrell, J.J. and Huffman, J., 2004. Copper, chromium, and arsenic levels in soils surrounding posts treated with chromated copper arsenate (CCA). *Wood and Fiber Science*, 36(1): 119-128.
- MRI Tox, 2001. Online-Informationsdienst der Toxikologischen Abteilung der II. Medizinischen Klinik der TU München. <http://www.toxinfo.org>, verified 15.04.05.
- Münch, J.M., Totsche, K.U. and Kaiser, K., 2002. Physicochemical factors controlling the re-lease of dissolved organic carbon from columns of forest subsoils. *European Journal of Soil Science*, 53(2): 311-320.
- NEN 7343, 1995. Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials: Leaching tests - Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test. *Niederländisches Institut für Normung*, Delft.
- Nguyen, H.V., Nieber, J.L., Oduro, P., Ritsema, C.J., Dekker, L.W. and Steenhuis, T.S., 1999a. Modeling solute transport in a water repellent soil. *Journal of Hydrology*, 215(1-4): 188-201.
- Nguyen, H.V., Nieber, J.L., Ritsema, C.J., Dekker, L.W. and Steenhuis, T.S., 1999b. Modeling gravity driven unstable flow in a water repellent soil. *Journal of Hydrology*, 215(1-4): 202-214.
- Nieber, J.L., Bauters, T.W.J., Steenhuis, T.S. and Parlange, J.-Y., 2000. Numerical simulation of experimental gravity-driven unstable flow in water repellent sand. *Journal of Hydrology*, 231-232: 295-307.
- O'Reilly, S.E., Strawn, D.G. and Sparks, D.L., 2001. Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite. *Soil Science Society of America Journal*, 65(1): 67-77.
- Palmer, C.D. and Wittbrodt, P.R., 1991. Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated Sites. *Environmental Health Perspectives*, 92: 25-40.
- Pang, L.P., Close, M., Schneider, D. and Stanton, G., 2002. Effect of pore-water velocity on chemical nonequilibrium transport of Cd, Zn, and Pb in alluvial gravel columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 57(3-4): 241-258.
- Pantsar-Kallio, M., Reinikainen, S.P. and Oksanen, M., 2001. Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils. *Analytica Chimica Acta*, 439(1): 9-17.
- Patterson, R.R., Fendorf, S. and Fendorf, M., 1997. Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide. *Environmental Science & Technology*, 31(7): 2039-2044.
- Peryea, F.J. and Kammereck, R., 1997. Phosphate-enhanced movement of arsenic out of lead arsenate-contaminated topsoil and through uncontaminated subsoil. *Water Air and Soil Pollution*, 93(1-4): 243-254.
- Peterson, M.L., Brown, G.E., Parks, G.A. and Stein, C.L., 1997. Differential redox and sorption of Cr(III/VI) on natural silicate and oxide minerals: EXAFS and XANES results. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61(16): 3399-3412.
- Pettine, M., Campanella, L. and Millero, F.J., 1999. Arsenite oxidation by H₂O₂ in aqueous solutions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 63(18): 2727-2735.
- Pierce, M.L. and Moore, C.B., 1980. Adsorption of Arsenite on Amorphous Iron Hydroxide from Dilute Aqueous-Solution. *Environmental Science & Technology*, 14(2): 214-216.
- Pigna, M. and Violante, A., 2003. Arsenate fixation in soils and variable-charge minerals in the pres-

- ence of polycarboxylic organic acids and phosphate. *Agrochimica*, 47(3-4): 103-111.
- PMRA, 2002. Re-evaluation Note – Chromated Copper Arsenate (CCA). Published by Pest Management Regulatory Agency, Health Canada, 3 April 2002. Verified 29.03.05: <http://www.pmra-arla.gc.ca/english/pdf/rev/rev2002-03-e.pdf>.
- Pongratz, R., 1998. Arsenic speciation in environmental samples of contaminated soil. *Science of the Total Environment*, 224(1-3): 133-141.
- Rai, D., Eary, L.E. and Zachara, J.M., 1989. Environmental chemistry of chromium. *The Science of The Total Environment*, 86(1-2): 15-23.
- Rasmussen, G. and Andersen, S., 1999. Episodic release of arsenic, copper and chromium from a wood preservation site monitored by transplanted aquatic moss. *Water Air and Soil Pollution*, 109(1-4): 41-52.
- Raven, K.P., Jain, A. and Loeppert, R.H., 1998. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science & Technology*, 32(3): 344-349.
- Redman, A.D., Macalady, D.L. and Ahmann, D., 2002. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science & Technology*, 36(13): 2889-2896.
- Reedy, O.C., Jardine, P.M., Wilson, G.V. and Selim, H.M., 1996. Quantifying the diffusive mass transfer of nonreactive solutes in columns of fractured saprolite using flow interruption. *Soil Science Society of America Journal*, 60(5): 1376-1384.
- Roche Medizin Lexikon, 2003. Online-Ausgabe, 5. Auflage. Elsevier GmbH, Urban & Fischer Verlag, München. <http://www.gesundheit.de/roche/>.
- Saleh, F.Y., Parkerton, T.F., Lewis, R.V., Huang, J.H. and Dickson, K.L., 1989. Kinetics of chromium transformations in the environment. *The Science of The Total Environment*, 86(1-2): 25-41.
- Sass, B.M. and Rai, D., 1987. Solubility of Amorphous Chromium(III)-Iron(III) Hydroxide Solid-Solutions. *Inorganic Chemistry*, 26(14): 2228-2232.
- Scott, M.J. and Morgan, J.J., 1995. Reactions at Oxide Surfaces. 1. Oxidation of As(III) by Synthetic Birnessite. *Environmental Science & Technology*, 29(8): 1898-1905.
- Simeoni, M.A., Batts, B.D. and McRae, C., 2003. Effect of groundwater fulvic acid on the adsorption of arsenate by ferrihydrite and gibbsite. *Applied Geochemistry*, 18(10): 1507-1515.
- Šimůnek, J., Šejna, M. and van Genuchten, M.Th., 1999. The HYDRUS-2D Software Package for Simulating the Two-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media, Version 2.0. U.S. Salinity Laboratory, Riverside, California.
- Smith, E., Naidu, R. and Alston, A.M., 1999. Chemistry of arsenic in soils: I. Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils. *Journal of Environmental Quality*, 28(6): 1719-1726.
- Stewart, M.A., Jardine, P. M., Brandt, C. C., Barnett, M. O., Fendorf, S. E., McKay, L. D., Mehlhorn, T. L. and Paul, K., 2003. Effects of contaminant concentration, aging, and soil properties on the bioaccessibility of Cr(III) and Cr(VI) in soil. *Soil & Sediment Contamination*, 12(1): 1-21.
- Stilwell, D.E. and Graetz, T.J., 2001. Copper, chromium, and arsenic levels in soil near highway traffic sound barriers built using CCA pressure-treated wood. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 67(2): 303-308.
- Sun, X.H. and Doner, H.E., 1996. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. *Soil Science*, 161(12): 865-872.
- Tebo, B.M. and Obraztsova, A.Y., 1998. Sulfate-reducing bacterium grows with Cr(VI), U(VI), Mn(IV), and Fe(III) as electron acceptors. *Fems Microbiology Letters*, 162(1): 193-198.

- Thanabalasingam, P. and Pickering, W.F., 1986. Arsenic Sorption by Humic Acids. *Environmental Pollution Series B-Chemical and Physical*, 12(3): 233-246.
- Toride, N., Inoue, M. and Leij, F.J., 2003. Hydrodynamic dispersion in an unsaturated dune sand. *Soil Science Society of America Journal*, 67(3): 703-712.
- Townsend, T., Solo-Gabriele, H., Tolaymat, T., Stook, K. and Hosein, N., 2003. Chromium, copper, and arsenic concentrations in soil underneath CCA-treated wood structures. *Soil & Sediment Contamination*, 12(6): 779-798.
- Turpeinen, R., Pantsar-Kallio, M., Haggblom, M. and Kairesalo, T., 1999. Influence of microbes on the mobilization, toxicity and biomethylation of arsenic in soil. *Science of the Total Environment*, 236(1-3): 173-180.
- Turpeinen, R., Kairesalo, T. and Haggblom, M.M., 2004. Microbial community structure and activity in arsenic-, chromium- and copper-contaminated soils. *Fems Microbiology Ecology*, 47(1): 39-50.
- UBA, 2005. Altlasteninformation des Umweltbundesamtes Österreich. <http://www.umweltbundesamt.at/umwelt/altlasten/altlasteninfo>, verified 14.04.05.
- U.S. EPA, 2002. Manufacturers to Use New Wood Preservatives, Replacing Most Residential Uses of CCA. Published February 12, 2002. <http://www.epa.gov/oppad001/reregistration/cca/>, verified 31.03.05.
- U.S. EPA, 2005. Superfund Program - Cleaning up the Nation's Hazardous Waste Sites. Internetauftritt der U.S. Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/superfund/>, verified 24.03.05.
- Van Dam, J.C., Hendrickx, J.M.H., Van Ommen, H.C., Bannink, M.H., Van Genuchten, M.Th. and Dekker, L.W., 1990. Water and solute movement in a coarse-textured water-repellent field soil. *Journal of Hydrology*, 120(1-4): 359-379.
- van den Bosch, H., Ritsema, C.J., Boesten, J.J.T.I., Dekker, L.W. and Hamminga, W., 1999. Simulation of water flow and bromide transport in a water repellent sandy soil using a one-dimensional convection-dispersion model. *Journal of Hydrology*, 215(1-4): 172-187.
- Waltham, C.A. and Eick, M.J., 2002. Kinetics of arsenic adsorption on goethite in the presence of sorbed silicic acid. *Soil Science Society of America Journal*, 66(3): 818-825.
- Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C. and Davis, J.A., 1993. Surface-Chemistry of Ferrihydrite .1. Exafs Studies of the Geometry of Coprecipitated and Adsorbed Arsenate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 57(10): 2251-2269.
- Weerasooriya, R., Tobschall, H.J., Wijesekara, H., Arachchige, E. and Pathirathne, K.A.S., 2003. On the mechanistic modeling of As(III) adsorption on gibbsite. *Chemosphere*, 51(9): 1001-1013.
- Wehrer, M. and Totsche, K.U., 2003. Detection of non-equilibrium contaminant release in soil columns: Delineation of experimental conditions by numerical simulations. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166(4): 475-483.
- Weis, J.S. and Weis, P., 1993. Trophic Transfer of Contaminants from Organisms Living by Chromated-Copper-Arsenate (CCA)-Treated Wood to Their Predators. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 168(1): 25-34.
- Weis, J.S. and Weis, P., 1994. Effects of Contaminants from Chromated Copper Arsenate-Treated Lumber on Benthos. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 26(1): 103-109.
- WHO, 2001. Arsenic in Drinking Water. World Health Organization, Media Centre, Factsheet No.

210. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs210/en/>.
- Wielinga, B., Mizuba, M.M., Hansel, C.M. and Fendorf, S., 2001. Iron promoted reduction of chromate by dissimilatory iron-reducing bacteria. *Environmental Science & Technology*, 35(3): 522-527.
- Williams, L.E., Barnett, M.O., Kramer, T.A. and Melville, J.G., 2003. Adsorption and transport of arsenic(V) in experimental subsurface systems. *Journal of Environmental Quality*, 32(3): 841-850.
- Wilson, N., 1995. *Soil Water and Ground Water Sampling*. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 188 pp.
- Wittbrodt, P.R. and Palmer, C.D., 1995. Reduction of Cr(VI) in the Presence of Excess Soil Fulvic-Acid. *Environmental Science & Technology*, 29(1): 255-263.
- Wittbrodt, P.R. and Palmer, C.D., 1996. Effect of temperature, ionic strength, background electrolytes, and Fe(III) on the reduction of hexavalent chromium by soil humic substances. *Environmental Science & Technology*, 30(8): 2470-2477.
- Wittbrodt, P.R. and Palmer, C.D., 1997. Reduction of Cr(VI) by soil humic acids. *European Journal of Soil Science*, 48(1): 151-162.
- Zachara, J.M., Ainsworth, C.C., Cowan, C.E. and Resch, C.T., 1989. Adsorption of Chromate by Sub-surface Soil Horizons. *Soil Science Society of America Journal*, 53(2): 418-428.
- Zagury, G.J., Samson, R. and Deschenes, L., 2003. Occurrence of metals in soil and ground water near chromated copper arsenate-treated utility poles. *Journal of Environmental Quality*, 32(2): 507-514.
- Zhao, H.S. and Stanforth, R., 2001. Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite. *Environmental Science & Technology*, 35(24): 4753-4757.
- Zhu, Y., Fox, R.H. and Toth, J.D., 2002. Leachate collection efficiency of zero-tension pan and passive capillary fiberglass wick lysimeters. *Soil Science Society of America Journal*, 66(1): 37-43.
- Zobrist, J., Dowdle, P.R., Davis, J.A. and Oremland, R.S., 2000. Mobilization of Arsenite by Dissimilatory Reduction of Adsorbed Arsenate. *Environmental Science & Technology*, 34(22): 4747-4753.
- Zysset, M., Blaser, P., Luster, J. and Gehring, A.U., 1999. Aluminum solubility control in different horizons of a Podzol. *Soil Science Society of America Journal*, 63(5): 1106-1115.

5 Einzelarbeiten

A Eignung von Elutionsverfahren zur Abschätzung der Mobilität von Arsen und Chrom

Luisa Hopp* und Stefan Peiffer

Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth

Eingereicht bei Vom Wasser

Kurzfassung

In der vorliegenden Studie wurde die Mobilität von Arsen und Chrom im Boden eines ehemaligen Holzimprägnierwerkes abgeschätzt, indem zusätzlich zu der Durchführung von Standard-Elutionsversuchen (S4-Elution, Bodensättigungsextrakt, pH-stat-Versuch, Ammoniumnitratextraktion) selektive Extraktionen eingesetzt wurden, um Bindungspartner zu charakterisieren. In den Elutionsverfahren wurden über das gesamte beprobte Profil hinweg bis in zwei Meter Tiefe teils hohe Arsen- und Chromkonzentrationen ermittelt, obwohl sich As und Cr nur in den obersten 65 cm stark angereichert hatten. Eine Betrachtung der mobilisierten Stoffmengen, bezogen auf den Gesamtgehalt, ergab, dass die Mobilität im Unterboden deutlich anstieg. Diese Beobachtung konnte mit der Zusammensetzung der Festphase erklärt werden. Eine frühere Bodenbehandlung mit Fe(II)-Sulfat im Rahmen von Sanierungsmaßnahmen hatte zu einer Anreicherung von Eisen und damit zu einer Zunahme der Sorptionskapazität in den oberen Bodenschichten geführt. Hier standen Eisenoxide, schwachkristalline Aluminiumverbindungen und höchstwahrscheinlich eine Fe(III)-Cr(III)-Mischphase als Adsorbenten zur Verfügung. Aluminium schien für die Adsorption von Arsen eine wichtige Rolle zu spielen. Im Unterboden hingegen war der Gehalt an Sorptionspartnern nur gering. Die verwendeten Elutionsverfahren waren nicht geeignet, einen mobilisierenden Faktor für As und Cr eindeutig zu identifizieren und somit Rückschlüsse auf Bindungsmechanismen zu ermöglichen. Sie illustrierten aber, dass an diesem Standort mit einer hohen Mobilität von As und Cr zu rechnen ist.

Schlagwörter: Holzimprägnierung, Boden, Altlasten, Podsol, Sickerwasserprognose

Einleitung

Eine Abschätzung der Mobilität von Schadstoffen in Böden ist wichtig, wenn beispielsweise das von Altlaststandorten ausgehende Risiko bewertet werden soll. Für den Wirkungspfad Boden - Grundwasser wurde das Instrumentarium der Sickerwasserprognose entwickelt (BBodSchV, 1999), das eine

* Korrespondenzautor

Abschätzung der zu erwartenden Schadstoffeinträge aus dem Boden in das Grundwasser ermöglichen soll. Die Aussagen sollen sich dabei auf den so genannten „Ort der Beurteilung“, den Übergang zwischen ungesättigter und gesättigter Zone, beziehen. Da diese Stelle oftmals nicht unmittelbar beprobt werden kann, sind eine Reihe indirekter Verfahren erlaubt, die eine Extrapolation der für den Ort der Probenahme gewonnenen Ergebnisse auf den Ort der Beurteilung beinhalten. Zu diesen Verfahren gehören Materialuntersuchungen im Labor, also Extraktionen bzw. Elutionen von Bodenproben. Die Aussagekraft dieser Verfahren ist jedoch nach wie vor umstritten (Lichtfuss, 2003).

Seit etwa Mitte des letzten Jahrhunderts werden Chrom-Kupfer-Arsensalze (chromated copper arsenate, CCA) zur Holzimprägnierung verwendet und sind mittlerweile das am umfangreichsten eingesetzte Holzschutzmittel (Humphrey, 2002). Aufgrund der stark toxischen Eigenschaften von Arsen und Chrom für Mensch und Umwelt hat es in den letzten Jahren vermehrt Bedenken gegenüber einem Einsatz derartiger Mittel gegeben. Beide Elemente gelten als kanzerogen (Katz and Salem, 1994; Roche Lexikon Medizin, 2003). Daher sind beispielsweise in den USA seit 01.01.2004 CCA-haltige Holzschutzmittel für die Nutzung im Wohnbereich inkl. Gärten u.ä. verboten. (U.S. EPA, 2002), und auch in der Europäischen Union wurde das Inverkehrbringen und die Verwendung von As-haltigen Holzschutzmitteln stark eingeschränkt (Europäische Kommission, 2003).

Es gibt eine Vielzahl von Altlaststandorten aus der Holzimprägnierung, die eine Gefahr für das Grundwasser darstellen können (Andersen, 1996; VADEQ, 2004; Alfaweb, 1995; Jang et al., 2002). Über die Verteilung und die Mobilität von in Böden eingetragenen CCA-Verbindungen sind bisher allerdings nur relativ wenige Studien veröffentlicht worden. Es konnte gezeigt werden, dass nach der Zugabe von CCA-Lösungen zu Bodensäulen die Elemente vor allem in den obersten Bodenschichten akkumuliert wurden (Allinson et al., 2000; Carey et al., 2002). Chrom und Arsen schienen mobiler als Kupfer zu sein. Balasoiu et al. (2001) fanden heraus, dass Chrom deutlich stärker in organischen als in mineralischen Böden zurückgehalten wurden, Arsen hingegen sowohl in mineralischen als auch in organischen Gemischen zu einem hohen Anteil (70-80 %) retardiert werden konnte. Darüber hinaus konnte in stark organischen Bodenproben eine Reduktion von As(V) zu As(III) festgestellt werden. Andersen et al. (1996) untersuchten einen ehemaligen Holzimprägnierungsstandort und stellten sehr hohe Feststoffgehalte und ebenfalls sehr hohe Konzentrationen in der Bodenlösung fest. In einem Forschungsprojekt über Möglichkeiten der Immobilisierung von Schadmetallen in Böden wurde die ausgeprägte Mobilisierbarkeit von As und Cr aus Boden eines ehemaligen Holzimprägnierwerkes in Säulenversuchen demonstriert (BayLfU, 2003). Es kann also davon ausgegangen werden, dass in den Boden eingetragene CCA-Verbindungen mobil sind.

Arsen und Chrom können im Boden in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorkommen. Anorganisches Arsen kommt im Boden in den Oxidationsstufen +3 und +5 vor und bildet in beiden Zuständen Oxoanionen (Cullen, 1989). Auch Chrom tritt in natürlichen Kompartimenten in zwei Oxidationsstufen auf, +3 und +6 (Fendorf, 1995). Cr(VI)-Verbindungen (Chromate) sind nur als Oxoanionen stabil. Die Mobilität wird maßgeblich von der Oxidationsstufe bestimmt, denn sie bestimmt die Bindungsmöglichkeiten und –partner und damit die Retention im Boden.

In der vorliegenden Studie wurde untersucht, inwieweit sich mittels der in der Altlastenuntersuchung zurzeit üblichen Labormethoden Aussagen über die Verteilung und die Mobilität von Arsen und Chrom im Boden, am Ort der Probenahme, treffen lassen. Zu diesem Zweck wurde Bodenmaterial an einem ehemaligen Holzimprägnierungsstandort in Bayern entnommen. Darüber hinaus wurden mit selektiven Extraktionen Erkenntnisse über die vorherrschenden Bindungspartner von Arsen und Chrom gewonnen.

Material und Methoden

Der Versuchsstandort

Die Untersuchungen fanden auf einem ehemaligen Lagerplatz für frisch imprägniertes Holz statt, der von etwa 1920 bis Mitte 1994 in Benutzung war. Als Imprägnierungsmittel kamen unter anderem Chrom-Salze (vor allem Chrom-Kupfer-Arsen) und Steinkohlenteeröledestillate über einen Zeitraum von mehreren Jahrzehnten zum Einsatz. In diesen Formulierungen war Chrom als Chromat und Arsen als Arsenat enthalten. Die Hauptkomponenten von Teeröledestillaten sind polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. Eine Vollanalyse im Rahmen einer Vorerkundung erbrachte PAK-Feststoffgehalte (Summe der 16 U.S.-EPA PAK) im Boden von 335 mg kg^{-1} in der Schicht 0 – 50 cm und wesentlich geringere Gehalte zwischen $0,35$ und $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$ in 50 – 200 cm Tiefe. Während der Lagerung kam es zu einem relativ stetigen, flächigen Eintrag der flüssigen Schutzmittel in den Boden, entweder durch direktes Abtropfen überschüssiger Mengen oder durch Auswaschung noch nicht fest gebundener Anteile mit dem Niederschlag. Eine Abschätzung der im Laufe der Betriebsdauer eingebrachten Stoffmengen erwies sich aufgrund mangelnder Informationen als unmöglich. Die Verlagerung von Chromat bis in das Grundwasser wurde für den untersuchten Standort nachgewiesen. Im Zuge erster Sanierungsmaßnahmen auf dem Lagerplatz erfolgte Ende der achtziger Jahre eine großflächige einmalige in-situ-Behandlung des Lagerplatzes mit Eisen(II)-Sulfat-Lösung. Ziel war die Reduktion und eine damit einhergehende Immobilisierung von Chromat. Die Lösung wurde oberflächlich ausgebracht. Die Applikationsmenge konnte nicht mehr nachvollzogen werden.

Das Ausgangsmaterial am Standort bildete ein 20 - 30 m mächtiger Schwemmsand, der während des Spätglazials äolisch aus der Hauptterrasse der Rednitz an den Stufenrand der Fränkischen Alb östlich vom Untersuchungsgebiet transportiert (Flugsand) und nachfolgend durch Schneeschmelzwässer auf der Talsohle abgelagert wurde. Der Flugsand wurde als Verwitterungsprodukt der mittel- bis grobkörnigen Sandsteine des Keupers erkannt (Habbe, 1997). Auf diesen quarzreichen, kalkfreien Sanden haben sich in dieser Region bevorzugt Braunerden oder mächtige Podsole ausgebildet (Schilling und Hammerl, 2002). Die starke anthropogene Überprägung des Bodens durch die eingetragenen Teeröle machte jedoch eine klassische bodenkundliche Ansprache des Oberbodens unmöglich und bedingte ein sehr variables Erscheinungsbild des Profils. Die Ansprache des Profils erfolgte an einem zwei Meter mächtigen Schürf. Die Abgrenzung von Schichten richtete sich vor allem nach optischen und Texturmerkmalen (Farbe, Feuchtezustand, Körnung). Der ca. 30 cm mächtige Oberboden wurde in drei Schichten unterteilt: Die obersten 6 cm waren stark dunkel gefärbt und unterschieden sich optisch durch den deutlich trockeneren Eindruck am unteren Rand (H1, H2). Teils waren Teerklumpen und ölige Zusammenballungen des Sandes enthalten. In der darunter befindlichen Schicht (H3) vermischte sich fahl gebleichtes Oberbodenmaterial bereits mit rotbraunem Material. Die nächst tiefere Schicht (H4) war stark rotbraun gefärbt, enthielt Verkrustungen und wurde daher als Äquivalent eines Bs-Horizontes angesehen. Auch unterhalb dieser Schicht zeigten sich stellenweise entlang von früheren Wurzelgängen Verbraunung und Rostfleckigkeit (H5). Ab einer Tiefe von ca. 110 cm war allgemein der Übergang zum unverfestigten, hellen C-Horizont erreicht (H6, H7). Ein Referenzprofil außerhalb des Firmengeländes konnte eindeutig als Podsol klassifiziert werden. Der Lagerplatz ist frei von Vegetation.

Der Boden war über die gesamte Profiltiefe skelettfrei und wies, abgesehen von den Teer-

Verklumpungen der obersten Schicht und den Ortsteinbildungen, ein Einzelkorngefüge auf. Über das ganze Profil lag, korrespondierend zum Ausgangsmaterial, Mittel- bis Grobsand vor. Der Anteil der Schluff- und Tonfraktion blieb im gesamten Profil unterhalb von einem Prozent. Die Lagerungsdichten nahmen mit der Tiefe zu und lagen zwischen $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ und $1,7 \text{ g cm}^{-3}$ (Durner et al., 2002). Die Boden-pH-Werte (in 0,01M CaCl_2) bewegten sich im mäßig sauren Bereich und zeigten keine Tendenz über die Tiefe (Tab. 1).

Tab. 1: Schichtbezeichnungen und Boden-pH-Werte am Versuchsstandort.

Schicht	Tiefe	Boden-pH CaCl_2
	[cm]	
H1	0-2	4,96
H2	2-6	5,24
H3	6-30	5,32
H4	30-65	5,06
H5	65-110	5,08
H6	110-160	5,81
H7	160-200	4,87

Experimente

Auf dem ehemaligen Lagerplatz wurde ein Messfeld mit der Grundfläche $2,8 \times 4,0 \text{ m}$ abgesteckt. Über dieses Messfeld wurde ein 4×5 - Raster (Rasterteilfeld $0,7 \times 0,8 \text{ m}$) gelegt. Mischproben über die gesamte Schicht hinweg wurden gewonnen, indem aus jedem Rasterteilfeld eine bestimmte, immer gleiche Menge Boden in eine Wanne gefüllt und gründlich durchmischt wurde. Nach der Beprobung eines Horizonts wurde der Boden flächig abgetragen und die nächst tiefere Schicht freigelegt. Die Zieltiefe betrug $2,0 \text{ m}$. Die Lagerung der Bodenproben aus dem Feld erfolgte in verschlossenen Kunststoffeimern bei einer Kühltemperatur von 4°C . Es wurden, wenn möglich, Kunststoff-Gefäße und –Geräte verwendet. Die Behältnisse, in denen Eluate bzw. Extrakte über längere Zeit hinweg aufbewahrt wurden, wurden vorher mit 1 Vol.-% HNO_3 suprapur konditioniert. Die Versuche fanden bei Raumtemperatur statt und wurden zur statistischen Absicherung der Ergebnisse in drei Parallelen durchgeführt.

Die Gesamtgehalte an Arsen und Chrom wurden nach DIN EN 13346 (2001) im Königswasseraufschluss bestimmt. Der Gesamtgehalt an Kohlenstoff wurde an einem CNS-Analyser (vario EL, Elementar Analysensysteme GmbH) gemessen.

Die Charakterisierung von Eisen- und Aluminiumverbindungen und damit assoziierter Arsen- und Chromanteile erfolgte mittels Oxalat- und Dithionitextraktion. Während mit einer Extraktion mit 0,2M Ammoniumoxalat im Dunkeln (nach Schwertmann, 1964) die schlecht kristallinen Aluminium- und Eisenoxide[†] (z.B. Zwischenschicht-Al-Hydroxy-Polymere, Ferrihydrit) sowie auch die nur gering kristallinen Aluminiumsilikate Allophan und Imogilit erfasst werden, lösen sich im Dithionitaufschluss (nach Mehra & Jackson, 1960) zusätzlich die stärker kristallinen Eisenoxide (z.B. Goethit). Aluminium, das mit Dithionit gelöst wird, stammt hauptsächlich aus der Substitution von Fe^{3+} in

[†] „Oxide“ bezeichnet hier neben den reinen Oxiden auch Hydroxide und Oxidhydroxide.

schwach und gut kristallinen Eisenoxiden. Beide Extraktionsmethoden führen auch zu einer Freisetzung von organisch komplexierten Stoffanteilen. Bei der Interpretation derartiger Daten muss die eher operational definierte Selektivität berücksichtigt werden.

Die Mobilität von Arsen und Chrom wurde mittels des Elutionsverfahrens nach DIN 38414-S4, des Bodensättigungsextraktes (BoSE), des pH4-stat-Versuchs und der Ammoniumnitratextraktion (AN) untersucht.

Die Elution nach DIN 38414-S4 („S4-Elution“; 1984) beinhaltet eine 24stündige Auslaugung des feldfrischen Original-Bodenmaterials mit destilliertem Wasser im Feststoff-/Lösungsverhältnis 1:10. Während des Versuchs werden die Proben kontinuierlich im Überkopfschüttler bei geringen Umdrehungen bewegt.

Die Herstellung von Sättigungsextrakten aus Bodenpasten wurde vom U.S. Salinity Laboratory zur Kennzeichnung von alkalinen und Salzböden entwickelt (U.S. Salinity Laboratory Staff, 1969). In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Durchführung des Bodensättigungsextraktes nach BBodSchV (1999): Die feldfrische Bodenprobe (ca. 250 g) wurde in zwei Schritten mit destilliertem Wasser bis zur Fliessgrenze aufgesättigt und insgesamt 48 Stunden bei 5°C equilibriert.

Die Extraktion von Bodenmaterial mit einer ungepufferten Ammoniumnitrat-Lösung soll die mobilen Anteile von Spurenelementen im Boden unter Standortbedingungen charakterisieren (DIN 19730, 1997). Die feldfrische Bodenprobe wurde zwei Stunden mit 1M Ammoniumnitrat-Lösung im Feststoff-/Lösungsverhältnis 1:2,5 ausgeschüttelt.

Der pH-stat-Versuch wurde in Anlehnung an die Vorgaben von Cremer und Obermann (1992) durchgeführt. 100 g Bodenmaterial (Trockensubstanz) wurden 24 Stunden lang mit destilliertem Wasser im Feststoff-/Lösungsverhältnis 1:10 geschüttelt, wobei durch Titration von Salpetersäure der pH-Wert der Lösung über die Versuchsdauer hinweg konstant bei pH 4 gehalten wurde.

Alle Extrakte bzw. Eluate wurden nach Versuchsende membranfiltriert (0,45 µm Cellulose-Acetat bzw. Nylon) und ggf. mit 1 Vol.-% HNO₃ suprapur stabilisiert. Der Bodensättigungsextrakt wurde vor der Filtration zusätzlich zentrifugiert (30 min bei 2000 g).

Analytik

Die Metallgehalte in den Königswasserauflösungen und in den Oxalat- und Dithionitextrakten wurden mit ICP-AES (Integra XMP, GBC Scientific Equipment) gemessen. Die Analyse von Arsen und Chrom in den Eluatzen bzw. Extrakten erfolgte mit Graphitrohr-AAS (Zeenit® 60, Analytik Jena). Eine analytische Spezierung von Arsen und Chrom wurde nicht durchgeführt.

Zielsetzungen der Elutionsverfahren

Elutionen mit Wasser wurden vielfach zur Kennzeichnung wasserlöslicher Salze in Böden verwendet (Schlichting et al., 1995). Für die Ermittlung mobilisierbarer Spurenelemente, die im Boden in vielen Fällen nicht als Salze, sondern in außer- oder innersphärischen Komplexen adsorbiert vorliegen, ist die Interpretation eluierter Stoffmengen oder Konzentrationen problembehaftet. Weder kann man davon ausgehen, bei dem in der S4-Elution eingesetzten Feststoff-/Lösungsverhältnis von 1:10 alle Stoffanteile in Lösung gebracht und somit eine mobilisierbare Gesamtstoffmenge quantifiziert zu haben, noch lassen sich S4-Konzentrationen auf das Bodensickerwasser übertragen. Darüber hinaus wird mit der S4-Elution kein spezifischer Einflussfaktor untersucht.

Der Bodensättigungsextrakt gehört zu den Gleichgewichtsbodenlösungen und weist mit seinem engen Feststoff-/Lösungsverhältnis und dem Verzicht auf Zufuhr mechanischer Energie relativ naturnahe

Bedingungen auf. Er kann daher unter Vorbehalt als Abschätzung einer möglichen chemischen Zusammensetzung der Bodenlösung interpretiert werden. Allerdings muss im Falle der Schwermetalle beachtet werden, dass die Versuchsdauer von 48 Stunden unter Umständen nicht ausreicht für eine Gleichgewichtseinstellung.

In der Ammoniumnitratextraktion wird die Reaktion von im Boden gebundenen Stoffen auf eine hohe Ionenstärke untersucht. Dadurch sollen neben den wasserlöslichen auch die austauschbar und die in leicht löslichen metallorganischen Komplexen gebundenen Schwermetalle charakterisiert werden (Zeien, 1995). Diese Extraktion liefert eine Vorstellung über mobile und leicht nachlieferbare Elementanteile, kann aber nicht als realistische Nachbildung der Bodenlösung angesehen werden. Dankwarth und Gerth (2002) wiesen darauf hin, dass die Ammoniumnitratextraktion möglicherweise nicht geeignet ist, die mobilen Anteile von Anionen wie Arsenat oder Chromat zu beschreiben, denn die hohe Ionenstärke bewirkt eine Verschiebung des Oberflächenpotentials und dadurch eine festere Bindung spezifisch sorbierter Anionen, so dass es zu einer weniger intensiven Desorption als in Lösungen mit geringerer Elektrolytkonzentration kommt.

Da die am Versuchsstandort gemessenen Boden-pH-Werte alle deutlich über 4 lagen, erlaubte der pH-stat-Versuch bei pH 4 eine Abschätzung der mobilisierbaren Stoffmengen bei Zufuhr von Säure.

Bei einem Methodenvergleich darf nicht außer acht gelassen werden, dass sich die Methoden nicht nur durch ihr Elutionsmittel, sondern auch durch das eingesetzte Feststoff-/Lösungsverhältnis, die Versuchsdauer und -durchführung unterscheiden. Ein direkter Vergleich der Verfahren erscheint daher nicht sinnvoll. Vielmehr wurden zum einen die einzelnen Verfahren im Hinblick auf ihre oben erläuterten Zielsetzungen interpretiert und zum anderen die Relation der Verfahren zueinander betrachtet.

Ergebnisse

Gesamtgehalte

Die Gesamtgehalte an Arsen und Chrom nahmen mit der Tiefe kontinuierlich ab (Abb. 1). Die bei weitem höchsten Schadstoffgehalte fanden sich in den obersten beiden Schichten, also in den ersten 6 cm. Unterhalb dieser Schicht waren die Gehalte deutlich geringer.

Für As ließen sich im Wesentlichen drei verschiedene Belastungszonen abgrenzen: 0-6 cm mit etwa 350 mg kg^{-1} As, 6-65 cm mit ca. 110 mg kg^{-1} und die Bodenschichten unterhalb 65 cm mit weniger als 10 mg kg^{-1} . Bei Chrom erfolgte die Abnahme der Gesamtgehalte kontinuierlicher von Schicht zu Schicht.

Die Variationskoeffizienten der Chromgehalte lagen, abgesehen von der Schicht H1 mit 20 %, unterhalb 7 %. Die Arsengehalte wiesen höhere Variationskoeffizienten sowohl in H1 (16 %) als auch in den Schichten H5 bis H7 auf (ca. 11 %).

Die Kohlenstoffgehalte nahmen von oben nach unten ab und lagen in den obersten 65 cm zwischen 2,4 und 0,4 %. Darunter sanken die C-Gehalte auf unter 0,1 % ab (ohne Abb.).

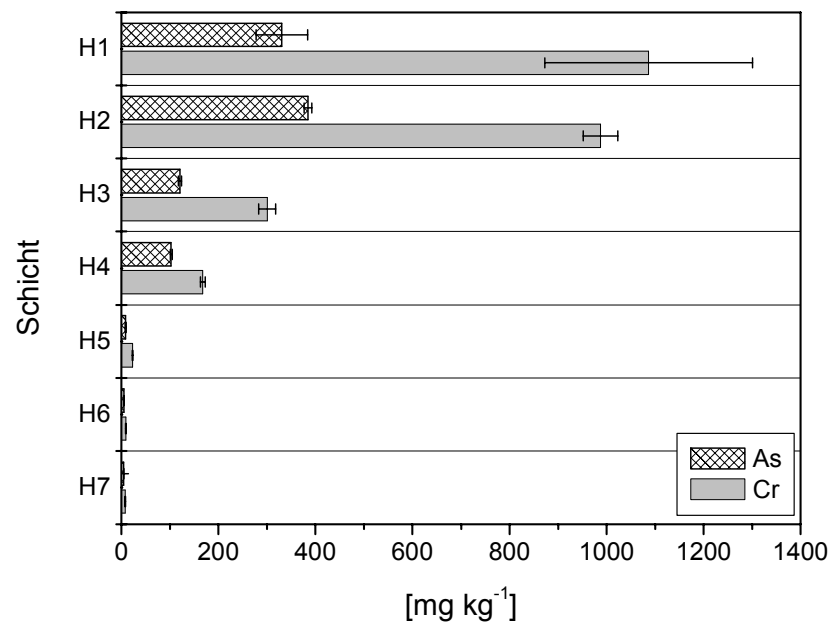


Abb. 1: Königswasserlösliche Arsen- und Chromgehalte am Versuchsstandort; die Standardabweichungen der drei Parallelbestimmungen sind als Fehlerbalken eingetragen.

Selektive Extraktionen

Die oxalat- und dithionitlöslichen Gehalte an Al, As, Cr und Fe sind in Abbildung 2 dargestellt. Sowohl die oxalat- als auch die dithionitlöslichen Aluminiumgehalte wiesen den Höchstwert in der Schicht H4 (30-65 cm) auf, wobei die durch Oxalat mobilisierten Gehalte um Faktor 4 höher lagen. Abgesehen von H1 und H2 waren die oxalatlöslichen Aluminiumanteile höher als die im Dithionitextrakt freigesetzten. Verglichen mit der Schicht H4 waren die im gesamten Profil durch Oxalat und Dithionit mobilisierten Al-Mengen deutlich geringer.

Die in den Oxalatextrakten gemessenen Eisenkonzentrationen zeigten ebenfalls ihren Maximalwert in H4. In dieser Schicht waren die durch Oxalat und durch Dithionit gelösten Eisenmengen etwa gleich groß. Die dithionitlöslichen Eisengehalte nahmen im Profil von oben nach unten ab und lagen in den Schichten H1 bis H3 (entsprechend 0-30 cm) bei etwa 37 mmol kg⁻¹, nahmen in H4 auf 23 mmol kg⁻¹ ab und sanken in den darunter liegenden Schichten auf etwa ein Zehntel dieser Menge.

Arsen und Chrom ließen sich im Oxalataufschluss nur in den Schichten H1 bis H5 nachweisen. Die Arsengehalte nahmen von H1 bis H4 zu und lagen in H5 wiederum deutlich niedriger. Im Dithionitextrakt wurde As nur in Proben von H1 bis H4 nachgewiesen, wobei sich die Gehalte in H1 und H2 und in H3 und H4 jeweils sehr ähnelten. In H3 und H4 waren die oxalatlöslichen Arsenanteile höher als die dithionitlöslichen.

Oxalatlösliche Chromkonzentrationen waren im H4 am höchsten, wohingegen die mit Dithionit mobilisierten Anteile von oben nach unten abnahmen und in H1 bis H3 deutlich höher lagen als die oxalatlöslichen Anteile.

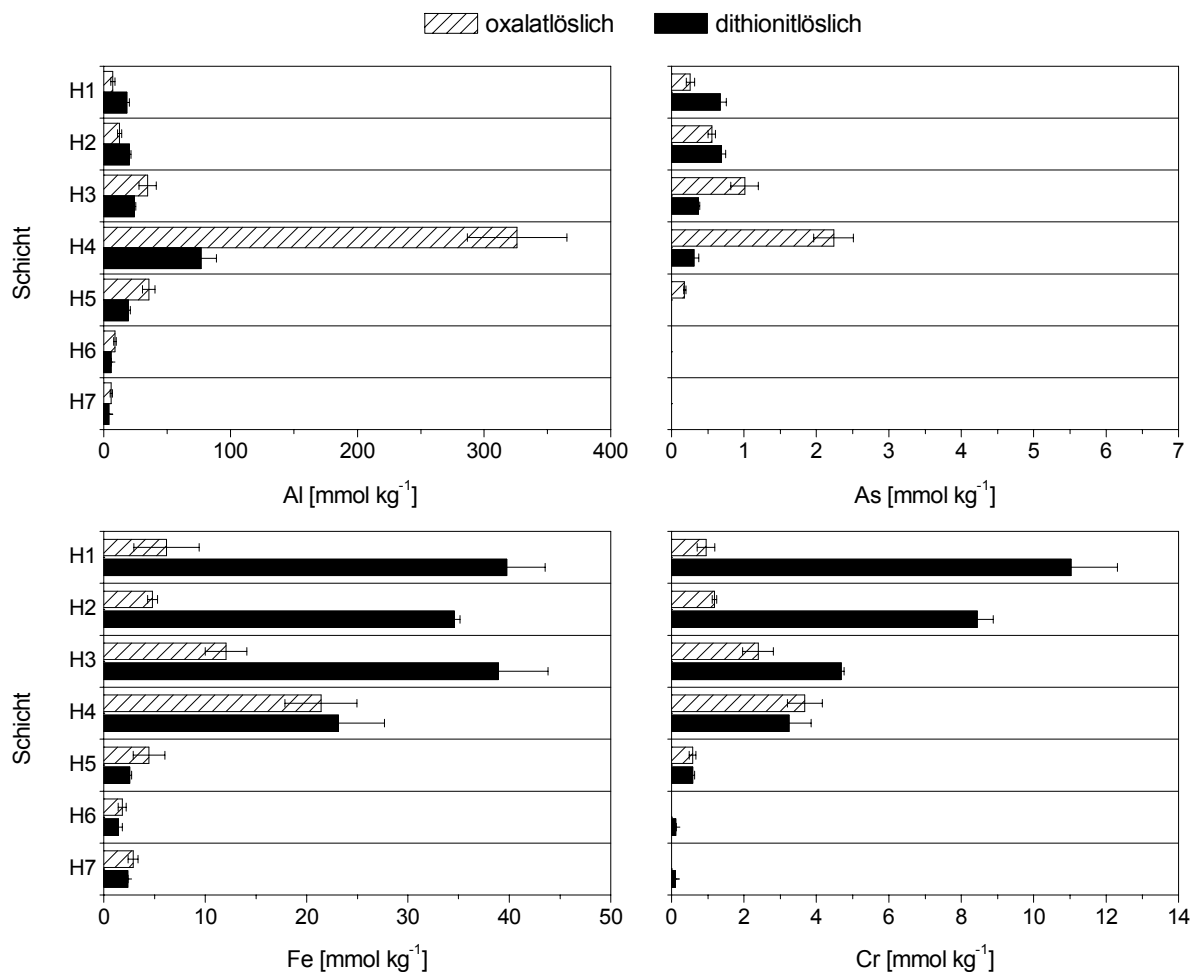


Abb. 2: Oxalat- und dithionitlösliche Gehalte an Arsen, Chrom, Aluminium und Eisen.

Kennzeichnung der Mobilität

Die Ergebnisse für Arsen sind in Abbildung 3 dargestellt. In H1 wiesen alle Verfahren ähnliche Werte auf, während in H2 die Zugabe von Protonen bzw. Ammonium eine deutlich stärkere Mobilisierung von Arsen bewirkte. Ab H3 fanden sich die jeweils höchsten Arsenkonzentrationen in den Bodensättigungsextrakten. Die Unterschiede in den Konzentrationen im BoSE zwischen den Schichten waren deutlich geringer als bei den anderen Verfahren. Bemerkenswerterweise stiegen unterhalb von H5, also in einer Tiefe von 110 bis 200 cm, die gemessenen Konzentrationen in fast allen Verfahren wieder an. Die eluierten Konzentrationen in der Ammoniumnitratextraktion und im pH-stat-Versuch waren sich jeweils in H1 bis H4 sehr ähnlich; in H5 bis H7 hingegen wurden im pH-stat-Versuch höhere Konzentrationen erzielt. Die jeweils niedrigsten Konzentrationen wurden für alle Methoden in den Proben von H5 gemessen. Dieses Verhalten korrelierte nicht mit den Gesamtgehalten an Arsen im Profil (s. Abb. 1).

In den S4-Eluaten wurden, wahrscheinlich vor allem durch das weite Feststoff-/Lösungsverhältnis in Verbindung mit einer kürzeren Versuchsdauer bedingt, geringere Konzentrationen als im BoSE ermittelt.

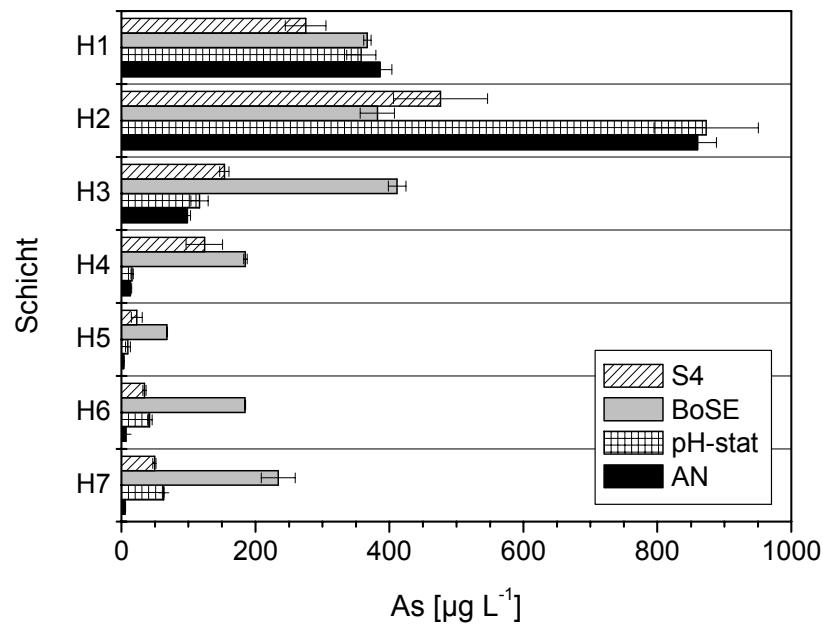


Abb. 3: Mobilisierung von Arsen in den Elutionsverfahren.

Die Mobilisierung von Chrom war vor allem im Bodensättigungsextrakt sehr ausgeprägt (Abb. 4). Dabei erwiesen sich die Unterschiede zwischen den Schichten als relativ gering. Ein Anstieg der Chromkonzentrationen in tieferen Schichten konnte nur im BoSE beobachtet werden. Eine hohe Ionenstärke führte in den beiden obersten Horizonten, ein niedriger pH-Wert vor allem in H2 zu einer höheren Freisetzung. In den darunter befindlichen Schichten waren die durch diese beiden Verfahren mobilisierten Konzentrationen wesentlich geringer.

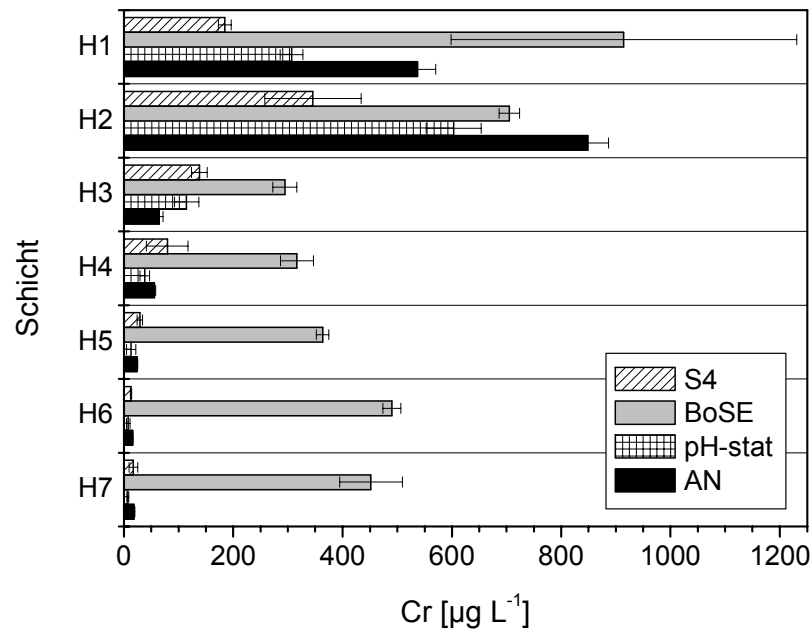


Abb. 4: Mobilisierung von Chrom in den Elutionsverfahren.

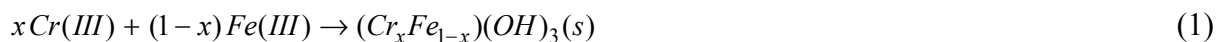
Diskussion

Charakterisierung der Festphase

Da es sich bei dem Ausgangsmaterial um kalkfreie Flugsande handelte, konnte das Auftreten von Carbonat ausgeschlossen werden; der gemessene Kohlenstoff umfasste folglich organische Verbindungen. Hierbei spielte sicherlich der Eintrag großer Teerölmengen eine Rolle, die sich in den obersten Zentimetern des Bodens akkumuliert hatten. Es wurde nicht zwischen bodenbürtiger organischer Substanz und den eingetragenen organischen Verbindungen unterschieden. Buczek (2003) stellte mit Hilfe des Water Drop Penetration Time Tests auf dem Versuchsgelände eine ausgeprägte Hydrophobizität der obersten 10 Zentimeter des Bodens fest. Da die Schichten H1 und H2 ein Einzelkorngefüge aufwiesen, mussten sich diese wasserabweisenden Eigenschaften auf hydrophobe Hüllen um die Körner zurückführen lassen. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe besitzen keine funktionellen Gruppen und sind daher reaktionsträge. Als Sorptionspartner dürften sie nur von sehr untergeordneter Bedeutung sein. Inwieweit diese PAK-Umhüllungen die Versuchsergebnisse beeinflussten, konnte nicht beurteilt werden, aber es ist denkbar, dass sie den Zugang zu Oberflächen einschränkten.

Die hohen oxalatlöslichen Aluminiumkonzentrationen in der Schicht H4, und in einem geringeren Ausmaße auch in H3, deuteten auf das Vorhandensein großer Mengen schwach kristalliner Al-Phasen hin. Das in H4 im Oxalataufschluss freigesetzte Aluminium konnte nicht nur aus der Substitution von Fe in Eisenoxiden stammen, weil dann die dithionitlösliche Al-Menge ähnlich hoch hätten sein müssen. Dieses war aber nicht der Fall. Der Anteil an Zwischenschicht-Al-Hydroxy-Polymeren war vermutlich zu vernachlässigen, da der Tonanteil im gesamten beprobten Profil sehr niedrig lag. Es ist bekannt, dass Illuvialhorizonte von Podsolon beträchtliche Mengen an parakristallinen Aluminiumsilikaten wie Imogolite und Protoimogolit-Allophane (zusammen auch als „imogolite-type materials ITM“ bezeichnet) enthalten können (Farmer et al., 1980; Zysset et al., 1999; Dahlgren and Ugolini, 1991). ITM zeichnen sich durch eine große spezifische Oberfläche und eine hohe Reaktivität aus (Karlton, 2000; Dahlgren and Ugolini, 1991). Sie sind stabil bei pH-Werten größer als pH 4,8-5. Die Voraussetzungen für das Vorliegen von ITM in der Schicht H4 sind folglich gegeben (s. Tab. 1). Gustafsson et al. (1995) konnten nachweisen, dass ITM einen maßgeblichen Anteil an der Anionenadsorptionskapazität in einem B-Horizont eines Podsolon hatten. Im Vergleich zu H4 waren im restlichen Profil sowohl schlecht kristalline Al-Verbindungen als auch die durch Ersatz von Fe^{3+} in Eisenoxiden enthaltenen Stoffanteile in eher geringen Mengen enthalten. Der Verlauf der Aluminiumgehalte entsprach dem Bodentyp des Podsolon.

Der Einsatz von Fe(II)-Sulfat führte zu einer deutlichen Veränderung der Eisenverteilung im Boden, verglichen mit einem ungestörten Podsol. Das zweiwertige Eisen sollte Chromat reduzieren und somit immobilisieren. Cr(VI) wird leicht von Fe(II) zu Cr(III) reduziert (Saleh et al., 1989; Eary and Rai, 1991). In Abhängigkeit vom pH-Wert ändern sich die Endprodukte. Bei stark sauren pH-Werten überwiegen gelöste Spezies, während es bei $\text{pH} > 6$ zur Ausfällung von Fe und Cr kommt (Sass et al., 1987; Patterson et al., 1997). Eary und Rai (1988) formulierten folgende Fällungsreaktion:



Loyaux- Lawniczak et al. (2000) zeigten, dass die Festphase $[(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3]$ die Struktur von Cr-substituiertem Ferrihydrit aufweist und sich somit ebenfalls im Oxalataufschluss lösen sollte. Abgesehen von Chromat hätte Fe(II) in diesem gut durchlüfteten Sandboden auch von Sauerstoff oxidiert

werden können. Die Ausfällung von (Cr,Fe)-Oxidhydroxiden bzw. von reinen Eisenphasen fand vor allem in den oberflächennahen Schichten des Profils statt, wie der Verlauf der dithionitlöslichen und auch der in Königswasser (Daten nicht gezeigt) löslichen Eisengehalte nahe legt. In den ersten 30 cm war offenbar ein großer Anteil der pedogenen Eisenoxide in Form von höher kristallinen Strukturen wie z.B. Goethit enthalten, was der Annahme widersprechen würde, dass Fe vor allem in Form eher amorpher Hydroxide und Oxidhydroxide vorlag. Möglicherweise wurde die Extraktionseffizienz der Oxalatlösung durch die hohen PAK-Konzentrationen in den oberflächennahen Schichten beeinträchtigt. In der Schicht H4 lag Eisen vor allem als schwach kristalline Phase vor, z.B. Ferrihydrit oder die oben beschriebene (Cr,Fe)-Mischphase. Ein Verhältnis des oxalat- zu dithionitlöslichem Eisen von 0,8-1 ist typisch für Podsol-B-Horizonte (Cornell & Schwertmann, 2003). Unterhalb von H4 dominierten ebenfalls schlecht kristalline Eisenverbindungen, wenn auch in deutlich geringeren Mengen. Sicherlich enthält das Profil in den durch Bodenbildungsprozesse geprägten Schichten (H1 bis H4) auch Anteile an Goethit.

Die künstliche Zufuhr von Fe(II) hatte folglich zwei Effekte: zum einen eine Festlegung von mobilem Chromat und zum anderen die Erhöhung der Sorptionskapazität des Bodens durch zusätzlich entstandene Festphasen. In einem vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz durchgeführten Forschungsprojekt (BayLfU, 2003) wurde durch die Zugabe von Fe(II)-Sulfat die Auswaschung von As und Cr aus Säulen, die mit Bodenmaterial eines ehemaligen Holzimprägnierstandortes gefüllt waren, erfolgreich unterbunden. Eine anschließende Extraktion der Bodensäulen mit Dithionit zeigte, dass sich die Eisengehalte der Festphase stark erhöht hatten.

Verteilung von Arsen und Chrom

Eine Anreicherung der mit den Imprägnierungsmitteln eingetragenen Metalle Arsen und Chrom fand vor allem in den obersten 65 cm des Bodens statt, d.h. dass hier das Rückhaltevermögen des Bodens aufgrund der geochemischen Bedingungen oder des Angebots an Adsorbenten am größten war. Die selektiven Extraktionen demonstrierten, dass durch Oxalat und Dithionit deutlich mehr Chrom als Arsen mobilisiert werden konnte, was den im Königswasseraufschluss gewonnenen Erkenntnissen entsprach. Allerdings spiegelten sich die von oben nach unten abnehmenden Gesamtgehalte nur in den Dithionitaufschlüssen, jedoch nicht in den Oxalatextraktionen wider.

Khan et al. (2004) belegten eine Auswaschung von Arsen aus CCA-imprägniertem Holz als Arsenat. Arsen wurde also vermutlich als As(V) in den Boden eingetragen. Eine Reduktion zu As(III) durch Sulfide oder Mikroorganismen war in diesem Boden wahrscheinlich nicht von Bedeutung, da es sich um einen gut belüfteten Sand handelt. Arsenat adsorbiert an Eisen- und Aluminiumoxide und -hydroxide in innersphärischen Oberflächenkomplexen (Hsia et al., 1994; Waychunas et al., 1993; Fendorf et al., 1997; Sun und Doner, 1996; Arai et al., 2001). Die für Arsen wichtigsten Adsorptionspartner in den Schichten H1 und H2 und zu einem geringeren Anteil auch in H3 waren wahrscheinlich Eisenoxide und die (Cr,Fe)-Oxidhydroxide. Die in der Schicht H4 durch Oxalat deutlich stärkere Mobilisierung von Arsen gegenüber der Dithionitextraktion wies darauf hin, dass Al eine wichtige Rolle für die Bindung von As in dieser Schicht spielt. Wäre Arsen hauptsächlich an die in dieser Schicht dominierende Eisenphase (Ferrihydrit) adsorbiert gewesen, hätten die durch Oxalat und durch Dithionit gelösten Arsenmengen sehr ähnlich sein müssen. Dieses war aber nicht der Fall. Die deutlich höhere Arsenmobilisierung durch Oxalat passte hingegen gut zu den bei Al gemachten Beobachtungen. Die Bindung von Arsenat an natürliche ITM ist in der Literatur noch nicht dargestellt worden. Gustafsson et al. (1998) beschrieben in einem Forschungsbericht die Untersuchung der As(V)-Adsorption an synthetischen Imogolit als Funktion des pH-Wertes. Die Adsorption war sehr ausge-

prägt unterhalb pH7 und nahm oberhalb dieses pH-Wertes kontinuierlich ab.

Hinsichtlich Chrom mussten zwei Zeitperioden unterschieden werden. Der Applikation von Fe(II) ging ein jahrzehntelanger Eintrag von Chromat in den Boden voraus. Chromat wird in Böden schnell reduziert, z.B. von Fe(II), organischer Substanz oder durch chromatreduzierende Mikroorganismen (Wittbrodt und Palmer, 1997; McLean et al., 2000). Sogar Fe(II)-haltige Minerale wie Biotit können eine Reduktion bewirken (Bidoglio et al., 1993; Ilton und Veblen, 1994). Die Untersuchung von Material aus den Schichten H6 und H7, die als repräsentativ für das Ausgangsmaterial angesehen wurden, mittels Röntgendiffraktometrie ergab jedoch einen hohen Anteil an Quarz. Fe(II) aus Mineralen spielte daher als Redoxpartner von Chromat höchstwahrscheinlich keine Rolle. Falls Reduktion durch organische Substanzen oder Mikroorganismen auftrat, war sie vermutlich auf die oberflächennahen Schichten beschränkt und führte zur Ausfällung von Cr(III)-haltigen Festphasen, z.B. Hydroxide. Falls keine Ausfällung oder sogar keine Reduktion stattfand, könnte Cr^{3+} bzw. Chromat in inner-sphärischen Komplexen an Oxide und Hydroxide gebunden worden sein (Hsia et al., 1993; Charlet and Manceau, 1992). Charlet und Manceau (1992) zeigten darüber hinaus, dass der Cr(III)-Oberflächenkomplex mit zunehmender Sättigung der Oberfläche mit Cr in ein Oberflächenpräzipitat übergehen kann. Wie schon an früherer Stelle erwähnt, wurde Chromat auch in erheblichen Mengen in das Grundwasser verlagert. Chrom, das in den Boden vor der Fe(II)-Behandlung eingetragen und nicht ins Grundwasser ausgewaschen wurde, wurde vermutlich zu Cr(III) reduziert und ausgefällt bzw. adsorbiert innerhalb der obersten 65 cm. Durch die Aufbringung von zweiwertigem Eisen wurde ein wirksamer Redoxpartner für Chromat in den Boden eingebracht und führte wahrscheinlich zu der im vorigen Kapitel beschriebenen Bildung von Cr-substituiertem Ferrihydrit. Auf diese Weise wurde nicht nur Chromat, das sich zu dem Zeitpunkt im Boden befand bzw. kurz danach eingetragen wurde, immobilisiert, sondern auch der Gehalt an adsorbierenden Bodenkomponenten in den oberflächennahen Schichten signifikant erhöht, was durch die Akkumulation von As und Cr in den obersten 30 cm reflektiert wird.

Tab. 2: Ausgewählte molare Verhältnisse der oxalatlöslichen zu dithionitlöslichen Stoffmengen.

Schicht	Arsen	Chrom	
	Al_0/As_0	Fe_0/Cr_0	Fe_d/Cr_d
H1	28	6,5	3,6
H2	23	4,0	4,1
H3	34	5,0	8,3
H4	146	5,8	7,1
H5	196	7,6	4,2
H6	-	-	11,7
H7	-	-	22,1

Chrom schien besonders in H1 und H2 und auch in H3 in einer chemischen Bindung vorzuliegen, die erst nach der reduktiven Wirkung des Dithionitextraktes verfügbar war. Unter der Annahme, dass Cr in den obersten 30 cm überwiegend in Cr-substituierten Ferrihydritphasen vorliegt, der sich durch die Oxalatextraktion lösen sollte, sind die hohen dithionitlöslichen Chromanteile in H1 bis H3 zunächst unplausibel. Dieses könnte als Indiz dafür interpretiert werden, dass der hohe PAK-Gehalt vor allem in H1 und H2 tatsächlich zu einer abgeschwächten Wirkung vor allem des Oxalatextrakts führte, und

würde bedeuten, dass Oxalat zur Untersuchung der Festphase eines stark mit PAK belasteten Boden nicht geeignet ist. In den Schichten H4 und H5 dominierte eine oxalatlösliche Bindungsform; möglicherweise war Chrom als Cr^{3+} z.B. an Ferrihydrit adsorbiert oder lag in Mischhydroxiden der Zusammensetzung $[\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3]$ vor. Die molaren Verhältnisse von Eisen zu Chrom sowohl im Oxalat- als auch im Dithionitaufschluss lagen für die Schichten H1 bis H5 in einem engen Bereich zwischen etwa 4 und 8 (Tab. 2) und waren für eine rein adsorptive Bindung von Cr an Fe-Oxiden zu niedrig. Dieser Befund sprach für die Existenz einer Cr-haltigen Festphase. Wahrscheinlich existiert ein Nebeneinander von ausgefälltem und adsorbiertem Cr(III) in diesem Boden, wobei ausgefälltes Cr teilweise mit Fe(III) assoziiert ist.

Die Betrachtung der Verhältnisse der in den selektiven Extraktionen gelösten Arsen- und Chrommengen zu den im Königswasseraufschluss ermittelten Stoffmengen (Tab. 3) zeigte, dass Oxalat eine effektivere Mobilisierung von Arsen als Dithionit in den Schichten H3 bis H5 bewirkte. Die in H4 und H5 um etwa 60% höhere Wiederfindung der im Königswasseraufschluss ermittelten Gesamtgehalte ließ sich nur durch Inhomogenitäten des Probenmaterials erklären, die sich allerdings nicht so ausgeprägt in den Chromdaten widerspiegelten. In den obersten 30 cm des Profils, vor allem in H1 und H2, mobilisierten die selektiven Extraktionen wesentlich geringere Anteile des gesamten As und Cr. Da wir für As eine adsorptive Bindung und für Cr ein Vorliegen vor allem als Festphase über mindestens die obersten 65 cm postulieren, ist es nicht plausibel, dass As und Cr in den oberen Schichten deutlich schwieriger löslich vorliegen sollten. Diese Beobachtungen sprechen ebenfalls für eine Behinderung der Extraktionen durch PAK-Hüllen auf Adsorber-Oberflächen.

Tab. 3: Verhältnisse der oxalat- bzw. dithionitlöslichen Stoffmengen (Ox bzw. Dith) zu den im Königswasseraufschluss gelösten Stoffmengen (Köwa).

Schicht	Arsen		Chrom	
	Ox/Köwa	Dith/Köwa	Ox/Köwa	Dith/Köwa
H1	0,1	0,2	0,1	0,5
H2	0,1	0,1	0,1	0,4
H3	0,6	0,2	0,4	0,8
H4	1,6	0,2	1,1	1,0
H5	1,6	-	1,3	1,4
H6	-	-	-	0,7
H7	-	-	-	0,7

Mobilität von Arsen und Chrom

Ausgehend von der Interpretation der Extraktionsergebnisse muss eine Freisetzung von Arsen und eventuell von Chrom auf Desorption aus Oberflächenkomplexen bzw. im Falle von Chrom vor allem auf Auflösung der Cr(III)-haltigen Festphase beruhen. Die Löslichkeit von $[\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3]$ steigt mit zunehmendem Cr-Anteil und unterhalb pH6 mit abnehmendem pH-Wert. Gelöste Konzentrationen liegen z.B. bei pH 5 bei etwa $10^{-4} \text{ Mol L}^{-1}$ für $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und $10^{-6} \text{ Mol L}^{-1}$ für $[(\text{Cr}_{0.46}\text{Fe}_{0.54})(\text{OH})_3]$ und bei pH4 bei ca. $10^{-2} \text{ Mol L}^{-1}$ bzw. $10^{-4} \text{ Mol L}^{-1}$ (Rai et al., 1989). Über die mögliche Zusammensetzung einer (Cr,Fe)(OH)₃-Phase in diesem Boden können zwar keine Aussagen getroffen werden, aber auch unter der Annahme, dass Cr überwiegend als Festphase vorliegt, können bei pH-Werten unter 6 relevante Konzentrationen erreicht werden.

Bei der Betrachtung der absoluten Konzentrationen fiel bei beiden Elementen auf, dass sich die Relation der Verfahren zueinander in H1 und H2 deutlich von der in den darunter folgenden Schichten unterschied. Auch diese Beobachtung könnte ein Indiz für eine Abschirmung von Oberflächen durch hydrophobe Kornhüllen sein. Unter Umständen ließen sich nur in den Versuchen, in denen die Proben geschüttelt wurden und/oder nicht nur rein wässrige Lösungen eingesetzt wurden, die Hüllen zumindest teilweise entfernen, weshalb sich im BoSE und im S4 relativ geringere Konzentrationen einstellten. Der Bodensättigungsextrakt wies darauf hin, dass über das gesamte beprobte Profil hinweg mit hohen Arsen- und Chromkonzentrationen im Sickerwasser gerechnet werden muss, trotz der wesentlich geringeren Gesamtgehalte in den Schichten unterhalb von 65 cm.

Die Schicht H4 mit ihrem relativ hohen oxalatlöslichen Arsenanteil und den gleichzeitig sehr hohen Aluminiummengen, die sich mit einiger Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein von gering kristallinen Aluminiumsilikaten zurückführen lassen, zeichnete sich nicht durch eine besonders hohe As-Freisetzung aus, sondern kann eher als geochemische Barriere bzw. Senke für Arsen angesehen werden.

Um eine konzentrationsunabhängige Betrachtung der Elutionsverfahren zu ermöglichen, wurde die Mobilität M definiert als Verhältnis zwischen im Elutionsversuch freigesetzter Stoffmenge und Stoffmenge im Königwasseraufschluss (Abb. 5):

$$M = \frac{c_E}{c_{Köwa}} \quad (2)$$

M Mobilität [-]

c_E im Elutionsversuch freigesetzte Stoffmenge, bezogen auf Feststoffeinwaage [mg kg^{-1}]

$c_{Köwa}$ Königwassergehalt an Arsen bzw. Chrom [mg kg^{-1}]

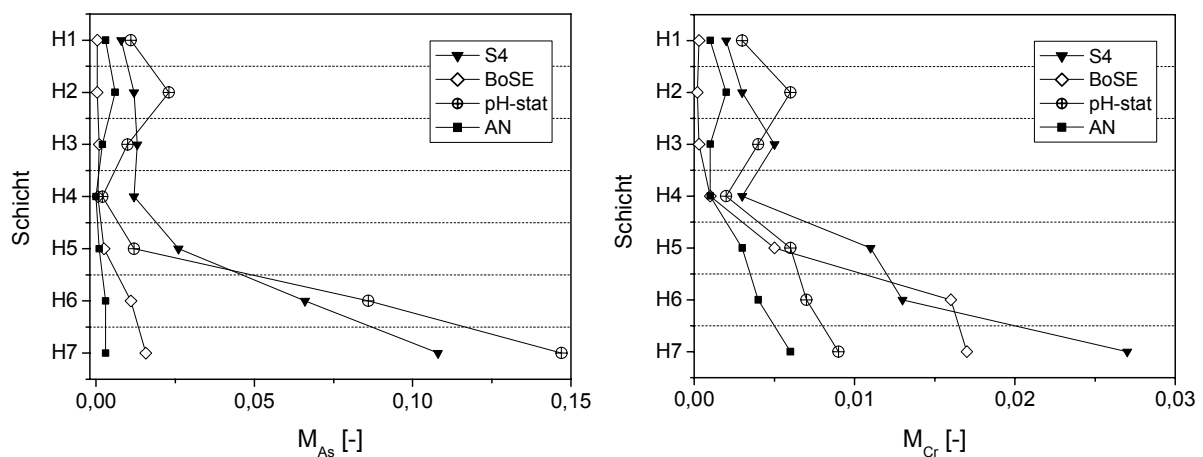


Abb. 5: Mobilität M von Arsen und Chrom in den Elutionsverfahren, ausgedrückt als mobilisierte Stoffmenge bezogen auf Königwassergehalt.

Max. 15% des Arsengesamtgehaltes wurden mobilisiert. Für S4-Test, BoSE und pH-stat-Versuch galt, dass die Arsen-Mobilität unterhalb von 65 cm (Schicht H4) zunahm. Dieses erscheint plausibel, weil in diesen Schichten kaum noch Oxide und Hydroxide als Adsorber auftreten, sondern vor allem Quarz und vermutlich nur geringe Mengen an Feldspäten und Glimmern. Sowohl die Mobilitäten im BoSE als auch in der S4-Elution verliefen in den oberen 65 cm des Bodenprofils jeweils sehr ähnlich (Bo-

SE: 0,06%, S4: 1,1% des Königswassergehalts) und stiegen unterhalb von H4 stark an. Die oftmals ähnliche und in den Schichten H5 bis H7 sehr ausgeprägte Mobilität von As in der S4-Elution und im pH-stat-Versuch legte nahe, dass weniger der pH-Wert, als vielmehr das Feststoff-/Lösungsverhältnis und/oder die Versuchsdauer maßgeblich für die Freisetzung waren, denn diese beiden Faktoren sind in beiden Methoden gleich. Dieses entsprach der Annahme, dass As als Arsenat anionisch vorlag und daher niedrige pH-Werte keine verstärkte Freisetzung bewirken sollten. Die von Dankwarth & Gerth (2002) geäußerte Vermutung, dass in wässrigen Eluaten die Freisetzung von Oxoanionen gegenüber Elutionsmitteln mit höherer Ionenstärke verstärkt sein kann, bestätigte sich in dieser Studie; im AN wies As nur eine niedrige Mobilität auf.

Die Mobilität von Chrom war wesentlich geringer als die von Arsen und erreichte max. 2,7%. Auch bei Cr wurde ab der Schicht H4 mit zunehmender Tiefe ein deutlicher Anstieg der Mobilität beobachtet, besonders im BoSE und in der S4-Elution. Dieses wies darauf hin, dass in der Schicht H5 Cr nicht mehr als Festphase, sondern adsorbiert vorlag, der Gehalt an effektiven Sorptionspartner aber gleichzeitig niedrig war. In den Schichten H1 bis H4 zeigte sich auch im pH-stat-Versuch eine vergleichsweise hohe Mobilität, was sich gut mit einer Cr-haltigen Festphase erklären ließe.

Die eingesetzten Verfahren waren nicht geeignet, für As und Cr einen mobilisierenden Faktor eindeutig zu identifizieren und somit Rückschlüsse auf vorherrschende Spezies zu erlauben. Die Betrachtung der Relation der Verfahren zueinander und der Mobilität M zeigte, dass zwischen den obersten 65 cm und den darunter folgenden Schichten deutliche Unterschiede hinsichtlich des Bindungsverhaltens bestanden. Diese konnten allerdings erst auf Basis der Erkenntnisse aus den selektiven Extraktionen interpretiert werden.

Schlussfolgerungen

Ausgehend von den Ergebnissen der Elutionsversuche ist zu vermuten, dass es auch in der Bodenlösung am Versuchsstandort in Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit der Festphase zumindest bis in 200 cm Tiefe zu deutlich erhöhten Arsen- und Chromkonzentrationen kommt. Die selektiven Extraktionen unterstrichen die Bedeutung von Aluminium- und Eisenverbindungen für die Bindung von As und Cr. Die Untersuchungen zeigten weiterhin, dass Mischkontaminationen den Einsatz bestimmter Untersuchungsmethoden und die Interpretation von Ergebnissen erschweren können.

Diese Studie verdeutlichte, dass es mit den hier verwendeten und in der Altlastenuntersuchung als Standard eingesetzten Methoden möglich ist, eine Vorstellung über die Mobilität von Schadstoffen zu erhalten. Dabei ist für eine aussagekräftige Mobilitätsabschätzung eine Normierung der im Eluat gemessenen Konzentrationen, z.B. auf den Gesamtgehalt, nötig. Die Berücksichtigung bestimmter Faktoreinwirkungen wie hohe Ionenstärke oder niedriger pH-Wert erbrachte für As und Cr keine schlüssigen Zusatzinformationen. Es lassen sich aber aus diesen Elutionsversuchen keine Aussagen über Bindungsformen und Sorptionspartner ableiten. In diesem Kontext spielt die Zielsetzung der Altlastenuntersuchung eine entscheidende Rolle. Für die Abschätzung langfristiger Entwicklungen von Altlastflächen sind derartige Erkenntnisse und damit zusätzliche Untersuchungen, wie z.B. die hier durchgeführten selektiven Extraktionen, sicherlich unerlässlich, während für eine Beurteilung der momentanen Situation vor Ort die hier benutzten Verfahren in Verbindung mit hydrogeologischen Informationen einen guten Überblick geben können. Materialuntersuchungen an gestörten Proben können aber nur Aussagen über eine potentielle Mobilität liefern. Im Feld bestimmt die Ausprägung des Fliessfeldes letztendlich die Zusammensetzung des Sickerwassers, das sich Richtung Grundwasser bewegt.

Die Beprobung von Sickerwasser in verschiedenen Bodentiefen am gleichen Standort demonstrierte im übrigen, dass nur der BoSE in der Lage war, einen zutreffenden Eindruck von den in der Bodenlösung auftretenden Arsen- und Chromkonzentrationen zu vermitteln (Hopp et al., eingereicht).

Danksagung

Die in diesem Artikel präsentierten Arbeiten entstanden im Rahmen eines vom Bayerischen Landesamt für Wasserwirtschaft finanzierten Forschungsprojektes (Az. 55-8740.1-2000/BT).

Literatur

- Alfaweb, 1995. Vorgehensweise bei Verdacht auf Untergrundkontaminationen durch Holzschutzmittelanwendung, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 21/95. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg.
- Allinson, G., Turoczy, N.J., Kelsall, Y., Allinson, M., Stagnitti, F., Lloyd-Smith, J., Nishikawa, M., 2000. Mobility of the constituents of chromated copper arsenate in a shallow sandy soil. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 43(1): 149-156.
- Andersen, S., Rasmussen, G., Snilsberg, P., Amundsen, C.E. and Westby, T., 1996. Assessing toxicity and mobilisation of impregnation salts at a contaminated site. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 354(5-6): 676-680.
- Arai, Y., Elzinga, E.J. and Sparks, D.L., 2001. X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 235: 80-88.
- Balasoïu, C.F., Zagury, G.J. and Deschenes, L., 2001. Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. *Science of the Total Environment*, 280: 239-255.
- BayLfU, 2003. Perspektiven einer chemischen Immobilisierung von Arsen und Chrom in kontaminierten Böden, Tätigkeitsberichte. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz.
- BBodSchV, 1999. Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999, BGBl. I S. 1554.
- Bidoglio, G., Gibson, P.N., Ogorman, M. and Roberts, K.J., 1993. X-Ray-Absorption Spectroscopy Investigation of Surface Redox Transformations of Thallium and Chromium on Colloidal Mineral Oxides. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 57(10): 2389-2394.
- Buczko, U., 2003. Räumliche und zeitliche Variabilität der Hydrophobie eines schwermetallbelasteten Altlaststandortes und Beziehungen zu Sickerwasserprozessen. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, Oldenburg*. Band 101: 11-12.
- Carey, P.L., Bidwell, V.J. and McLaren, R.G., 2002. Chromium(VI) leaching from large undisturbed soil lysimeters following application of a simulated copper-chromium-arsenic (CCA) timber preservative. *Australian Journal of Soil Research*, 40: 351-365.
- Charlet, L. and Manceau, A.A., 1992. X-Ray Absorption Spectroscopic Study of the Sorption of Cr(III) at the Oxide Water Interface .2. Adsorption, Coprecipitation, and Surface Precipitation on Hydrated Ferric-Oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 148(2): 443-458.
- Cornell, R.M. and Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 664 pp.
- Cremer, S. und Obermann, P., 1992. Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten

- ten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens. Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Band 6. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen.
- Cullen, W.R. and Reimer, K.J., 1989. Arsenic Speciation in the Environment. *Chemical Reviews*, 89: 713-764.
- Dahlgren, R.A. and Ugolini, F.C., 1991. Distribution and Characterization of Short-Range-Order Minerals in Spodosols from the Washington Cascades. *Geoderma*, 48(3-4): 391-413.
- Dankwarth, F. und Gerth, J., 2002. Abschätzung und Beeinflussbarkeit der Arsenmobilität in kontaminierten Böden. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 30: 41-48.
- DIN 19730, 1997. Bodenbeschaffenheit - Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 38414-S4, 1984. Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN 13346, 2001. Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor - Extraktionsverfahren mit Königswasser. Beuth Verlag, Berlin.
- Durner, W., Hopp, L., Buczko, U. und Peiffer, S., 2002. Durchführung von Säulenversuchen, Elutionen, Lysimeterversuchen und Stofftransportmodellierungen im Hinblick auf die Verfahrensoptimierung zur Sickerwasserprognose – Zweiter Zwischenbericht. Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, 207 S.
- Eary, L.E. and Rai, D., 1988. Chromate Removal from Aqueous Wastes by Reduction with Ferrous Ion. *Environmental Science & Technology*, 22(8): 972-977.
- Eary, L.E. and Rai, D., 1991. Chromate Reduction by Subsurface Soils under Acidic Conditions. *Soil Science Society of America Journal*, 55(3): 676-683.
- Europäische Kommission, 2003. Commission Directive 2003/2/EC of 6 January 2003 relating to restrictions on the marketing and use of arsenic (tenth adaptation to technical progress to Council Directive 76/769/EEC). *Official Journal of the European Communities*, L 4, S. 9-11; <http://europa.eu.int>.
- Farmer, V.C., Russell, J.D. and Berrow, M.L., 1980. Imogolite and Proto-Imogolite Allophane in Spodic Horizons - Evidence for a Mobile Aluminum Silicate Complex in Podzol Formation. *Journal of Soil Science*, 31(4): 673-683.
- Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P. and Sparks, D.L., 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite .1. Surface structure. *Environmental Science & Technology*, 31: 315-320.
- Fendorf, S.E., 1995. Surface-Reactions of Chromium in Soils and Waters. *Geoderma*, 67(1-2): 55-71.
- Gustafsson, J.P., Bhattacharya, P., Bain, D.C., Fraser, A.R. and McHardy, W.J., 1995. Podzolisation Mechanisms and the Synthesis of Imogolite in Northern Scandinavia. *Geoderma*, 66(3-4): 167-184.
- Gustafsson, J.P., Karlun, E. and Bhattacharya, P., 1998. Allophane and Imogolite in Swedish soils, Division of Land and Water Resources, Department of Civil and Environmental Engineering, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm.
- Habbe, K. A., 1997. Die äolischen Sandablagerungen vor dem Stufenhang der Nördlichen Frankenalb - Probleme, Beobachtungen, Schlussfolgerungen. *Mitteilungen der Fränkischen Geographischen Gesellschaft*, Erlangen. Band 44: 1-73.
- Hopp, L., Lipsius, K., Peiffer, S. and Durner, W.. Spatial and Temporal Variability of Arsenic and Chromium in Soil Solution at a Former Wood Preserving Site. *Journal of Contaminant Hydrology*, eingereicht.
- Hsia, T.H., Lo, S.L., Lin, C.F. and Lee, D.Y., 1993. Chemical and Spectroscopic Evidence for Spe-

- cific Adsorption of Chromate on Hydrous Iron-Oxide. *Chemosphere* 26: 1897-1904.
- Hsia, T.H., Lo, S.L., Lin, C.F. and Lee, D.Y., 1994. Characterization of Arsenate Adsorption on Hydrous Iron-Oxide Using Chemical and Physical Methods. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 85: 1-7.
- Humphrey, D.G., 2002. The chemistry of chromated copper arsenate wood preservatives. *Reviews in Inorganic Chemistry* 22, 1-40.
- Ilton, E.S. and Veblen, D.R., 1994. Chromium Sorption by Phlogopite and Biotite in Acidic Solutions at 25-Degrees-C - Insights from X-Ray Photoelectron-Spectroscopy and Electron-Microscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 58(13): 2777-2788.
- Jang, Y.C., Townsend, T.G., Ward, M. and Bitton, G., 2002. Leaching of arsenic, chromium, and copper in a contaminated soil at a wood preserving site. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 69(6): 808-816.
- Karlton, E., Bain, D.C., Gustafsson, J.P., Mannerkoski, H., Murad, E., Wagner, U., Fraser, A.R., McHardy, W.J. and Starr, M., 2000. Surface reactivity of poorly-ordered minerals in podzol B horizons. *Geoderma*, 94: 265-288.
- Katz, S.A. and Salem, H., 1994. The biological und environmental chemistry of chromium. VCH Publishers, New York.
- Khan, B.I., Solo-Gabriele, H.M., Dubey, B.K., Townsend, T.G. and Cai, Y., 2004. Arsenic speciation of solvent-extracted leachate from new and weathered CCA-treated wood. *Environmental Science & Technology*, 38(17): 4527-4534.
- Lichtfuss R., 2003. Verfahren zur Abschätzung von anorganischen Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser nach der Bundesbodenschutzverordnung – Vergleichbarkeit, Messunsicherheit, Aussagefähigkeit. In: Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.): Sickerwasserprognose – Forschung und Praxis. Beiträge der 56. Fachtagung “Stoffbewertung und Gewässerökologie“ - Oldenbourg Industrieverlag, München, 187 – 212.
- Loyaux-Lawniczak, S., Refait, P., Ehrhardt, J.J., Lecomte, P. and Genin, J.M.R., 2000. Trapping of Cr by formation of ferrihydrite during the reduction of chromate ions by Fe(II)-Fe(III) hydroxysalt green rusts. *Environmental Science & Technology*, 34(3): 438-443.
- McLean, J.S., Beveridge, T.J. and Phipps, D., 2000. Isolation and characterization of a chromium-reducing bacterium from a chromated copper arsenate-contaminated site. *Environmental Microbiology*, 2(6): 611-619.
- Mehra, O.P. and Jackson, M.L., 1960. Iron Oxide Removal from Soils and Clays by Dithionite-Citrate System buffered with Sodium Bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7: 317-327.
- Patterson, R.R., Fendorf, S. and Fendorf, M., 1997. Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide. *Environmental Science & Technology* 31, 2039-2044.
- Rai, D., Eary, L.E. and Zachara, J.M., 1989. Environmental chemistry of chromium. *The Science of The Total Environment* 86, 15-23.
- Roche Medizin Lexikon, 2003. Online-Ausgabe, 5. Auflage. Elsevier GmbH, Urban & Fischer Verlag, München, <http://www.gesundheit.de/roche/>.
- Saleh, F.Y., Parkerton, T.F., Lewis, R.V., Huang, J.H. and Dickson, K.L., 1989. Kinetics of chromium transformations in the environment. *The Science of The Total Environment*, 86(1-2): 25-41.
- Sass, B.M. and Rai, D., 1987. Solubility of Amorphous Chromium(III)-Iron(III) Hydroxide Solid-Solutions. *Inorganic Chemistry* 26, 2228-2232.
- Schilling, B. und Hammerl J., 2002: Die Böden Bayerns - Handbuch für die Böden des Keuper-Lias-

- Landes in Franken. Bayerisches Geologisches Landesamt, München.
- Schlichting, E., Blume, H.-P. und Stahr, K., 1995. Bodenkundliches Praktikum. 2. Auflage. Blackwell Wissenschafts-Verlag Berlin.
- Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde, 105: 194-202.
- Sun, X.H. and Doner, H.E., 1996. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. Soil Science 161, 865-872.
- U.S. EPA, 2002. Manufacturers to Use New Wood Preservatives, Replacing Most Residential Uses of CCA. 12. Februar 2002.
http://www.epa.gov/pesticides/factsheets/chemicals/cca_transition.htm.
- U.S. Salinity Laboratory Staff, 1969. Saline and Alkali Soils. Agricultural Handbook No. 60. United States Department of Agriculture.
- VADEQ, 2004. Rentokil (Virginia Wood Preserving), Henrico County, Virginia. Superfund Program Site Fact Sheet. Virginia Department of Environmental Quality, USA.
<http://www.deq.virginia.gov/waste/pdf/superfund/ren.pdf>.
- Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C. and Davis, J.A., 1993. Surface-Chemistry of Ferrihydrite .1. EXAFS Studies of the Geometry of Coprecipitated and Adsorbed Arsenate. Geochimica Et Cosmochimica Acta 57, 2251-2269.
- Wittbrodt, P.R. and Palmer, C.D., 1997. Reduction of Cr(VI) by soil humic acids. European Journal of Soil Science, 48(1): 151-162.
- Zeien, H., 1995. Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden. Bonner Bodenkundliche Abhandlungen, Band 17. Institut für Bodenkunde, Universität Bonn.
- Zysset, M., Blaser, P., Luster, J. and Gehring, A.U., 1999. Aluminum solubility control in different horizons of a Podzol. Soil Science Society of America Journal, 63(5): 1106-1115.

B Effect of Fe(II) Treatment on Solid Phase Partitioning of Arsenic and Chromium at a Former Wood Preserving Site

Luisa Hopp^{*}, Christina Hunkler and Stefan Peiffer

Department of Hydrology, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

Ready for Submission

Abstract

The use of arsenic-containing wood preservatives (e.g. chromated copper arsenate, CCA) has recently been restricted in many countries due to the well-known toxicity of As for humans and the environment. This study aimed at the characterisation of partitioning and release kinetics of arsenic and chromium at a former wood preserving site where the sandy podzolic soil had been contaminated by CCA and where Fe(II) was applied to reduce highly mobile chromate. The soil profile was sampled to a depth of 200 cm. The determination of total concentrations in the solid matrix yielded 103-384 mg kg⁻¹ As and 168-1086 mg kg⁻¹ Cr within the upper 65 cm of the profile. Partitioning of As and Cr to solid phases was investigated by selective dissolution techniques, i.e. extraction with oxalate and dithionite, and pH titration experiments. The kinetic release behaviour of As and Cr within 24 hours was studied in batch experiments. The selective extractions showed that aluminium exhibited high oxalate-soluble concentrations in the layer that corresponded to the podzolic Bs horizon, pointing to the existence of poorly crystalline Al phases such as aluminosilicates. Due to a previous one-time treatment of the soil with Fe(II)-sulphate solution in order to reduce mobile chromate, Fe solid phases had accumulated in the upper 30 cm, thus raising the sorption capacity of the soil. The existence of arsenic as adsorbed As(V) and of chromium as trivalent species, either bound in a solid phase or in surface complexes, was hypothesised. Results further indicated a close association between probably short-range ordered aluminosilicates and As in the Bs horizon. The pH-dependent mobilisation supported these hypotheses, confirming the occurrence of a Cr(III) containing solid phase. Due to the overlap of desorption reactions and dissolution of adsorbents, the titrimetric experiments failed to provide a well-defined pH-dependent desorption edge for As. The kinetic investigations revealed that release of the contaminants distinctly differed between surface and subsoil. In contrast to the subsoil, equilibrium was not reached in the surface soil within the experimental time. Release of As and Cr from the surface soil could be described by several empirical kinetic models.

Keywords: chromated copper arsenate, partitioning, selective extractions, aluminosilicates

^{*} Corresponding author

Introduction

Chromated copper arsenate (CCA) compounds have widely been used as very effective wood preservatives (Humphrey, 2002). Due to the strong toxicity of particularly arsenic for human health and the environment, there have increasingly been concerns regarding the use of these wood preservatives. For this reason, the U.S. EPA banned the use of CCA-treated wood for residential purposes at the beginning of 2004 (U.S. EPA, 2002). The European Commission restricted the marketing and use of As-containing wood preservatives for residential purposes or in marine water installations as of 30.06.04 (European Commission, 2003).

There are many industrial sites contaminated by CCA which may pose a serious threat to the groundwater (Andersen et al., 1996; Lindberg et al., 1997; VADEQ, 2004). Numerous studies have focused on effectiveness and stability of CCA in treated wood. However, only few studies have been published on distribution and mobility of CCA components in soils at wood preserving facilities. Soil contaminations at such sites are due to accidental spills, leakage, and dripping from freshly treated wood. Andersen et al. (1996) investigated the soil at a wood preserving site and detected very high total metal concentrations in the solid phase as well as very high As and Cr concentrations in the soil water. Allinson et al. (2000) and Carey et al. (2002) added CCA-solutions to soil columns and observed a distinct accumulation of contaminants in the upper soil layers. Balasoiu et al. (2001) treated various soil mixtures and showed that chromium was retarded more strongly in organic than in mineral soil material, whereas arsenic was retarded in both types of soil materials to a high extent (70 - 80%). Soil materials rich in humic substances caused a partial reduction of As(V) to As(III).

Common remediation strategies of soils and aquifers contaminated by chromate include the immobilisation of chromate by reduction. This objective can be achieved by application of Fe(II)-containing solutions like ferrous sulphate (Seaman et al., 1999). To our knowledge, this study is the first to investigate the long-run effects of the application of Fe(II)-sulphate to a contaminated soil on soil characteristics and retention capacity for As and Cr.

In soils, arsenic and chromium exhibit varying oxidation states (As(V), As(III) and Cr(VI) as oxyanions, Cr(III) as cation) that govern toxicological as well as chemical properties. Therefore the mobility of arsenic and chromium is strongly influenced by the predominant species. Each species is subject to specific binding mechanisms which are reflected in the distribution in the solid matrix as well as in the kinetics of release.

The goals of the study presented in this paper were to evaluate the partitioning of As and Cr between solid phases at a Podzol soil contaminated by CCA wood preservatives and to identify their short-term release kinetics. In particular, the effect of treatment of the soil with Fe(II), that had been performed 20 years ago, on the partitioning will be addressed. Partitioning was determined by using two experimental approaches, i.e. selective extractions and the investigation of contaminants' release as a function of pH-value. The short-term release kinetics help evaluate the importance of the contact time between liquid and solid phase for release processes and may provide an indication of potential concentrations in solution after only short contact time.

Materials and Methods

Study Site

The study was carried out on a former drip pad of a wood preserving plant in central Bavaria, Germany, where freshly impregnated wood had been stored for fixation. The drip pad (6.9 ha) was in use from 1920 until 1994. The main wood preservatives applied over this time period were chromium salts (e.g. chromated copper arsenate CCA) and creosote distillates. Contamination of the soil resulted from dripping of surplus preservatives and leaching by precipitation. The detection of high chromate concentrations in the groundwater at the study site in the mid-eighties initiated a one-time application of Fe(II)-sulphate solution to the drip pad, aiming at reduction and subsequent immobilisation of chromate in the soil. The solution was applied on the surface. Application quantities could not be determined anymore. Primary components of creosote are polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Analyses of PAH within the scope of preliminary investigations yielded PAH contents (16 U.S. EPA-PAH) in the solid matrix of 335 mg kg^{-1} in 0-50 cm depth and considerably lower contents ranging from 0.35 to 0.7 mg kg^{-1} in 50-200 cm depth.

The soil at the experimental site had developed on a 20-30 m deep dune sand. The sand was classified as a weathering product of Keuper sandstones (Habbe, 1997). In this region the dominant soil types are Dystric Cambisols and Podzols (Schilling and Hammerl, 2002). The soil at the drip pad was superimposed by the entry of creosote and exhibited a very variable profile. The profile was divided into seven layers (H1 – H7) based mainly on visual and textural features. The upper centimetres of the profile had a dark colour and contained tar crusts and tar lumps. Between 30 and 65 cm the soil exhibited a strong redbrown colour with crust-like, indurated structures. This layer was equivalent to a Podzol Bs horizon. Below 110 cm the transition to the original sandy material was complete. A reference profile outside the premises was clearly classified as a Podzol. Soil samples from the Ae and Bs horizon of this reference profile were obtained. The drip pad was free of vegetation. The soil texture consisted of middle to coarse sand. The fraction of silt and clay was below 1%. Bulk densities increased with depth and ranged between 1.5 g cm^{-3} and 1.7 g cm^{-3} . Soil pH-values (in 0.01M CaCl_2) were moderately acid and did not show any trend with depth (Table 1).

Experimental Section

Soil sampling

An experimental plot with the dimensions 2.8 by 4.0 m was divided into a grid consisting of 20 partial areas ($0.8 \times 0.7 \text{ m}$ each). A composite sample of one layer was obtained by sampling each of the 20 areas and thoroughly mixing the soil material in a container. After sampling of one layer the soil was removed and the next layer was sampled in the same manner. The profile was sampled to a depth of 200 cm.

The soil samples were stored in sealed plastic containers at 4°C . If possible, only polyethylene (PE) bottles and equipment were used. PE bottles for long-term storage of extracts were cleaned with 1 Vol.-% nitric acid (suprapur) prior to usage. Experiments were carried out at room temperature in three replicates unless otherwise stated. All extracts and eluates, respectively, were membrane filtered ($0.45 \mu\text{m}$ cellulose acetate and nylon, respectively) and stabilised with 1 Vol.-% nitric acid (suprapur). Analytical speciation of arsenic and chromium was not performed; As and Cr concentrations listed in the following represent As_{tot} and Cr_{tot} .

Total contents

Total concentrations of As, Cr, Al and Fe were determined in hot aqua regia digestion (DIN EN 13346, 2001) and analysed by ICP-AES (Integra XMP, GBC Scientific Equipment). Total carbon content was analysed with a CNS-Analyser (vario EL, Elementar Analysensysteme GmbH).

Redox speciation

The redox speciation of As and Cr was determined in solutions obtained after extraction of soil material with distilled water and a 1M K_2HPO_4 solution (pH9), respectively. Oxidation states of As and Cr in the extracts were analytically examined using LC-ICP-MS for As (Huang and Ilgen, 2004) and the colorimetric diphenylcarbazide method for Cr(VI), according to the German DIN standard method DIN 38405-24 (1987).

Solid phase distribution

Iron and aluminium compounds and associated fractions of As and Cr were characterised with selective dissolution techniques. 1 g of field-moist soil material was extracted with 0.2M ammonium oxalate at pH3 (according to Schwertmann, 1964) and with sodium dithionite-citrate-bicarbonate (Mehra and Jackson, 1960), respectively. Concentrations of As, Cr, Al and Fe were determined by ICP-AES (Integra XMP, GBC Scientific Equipment) and will be subscripted by an o and d for the respective extractant. Oxalate- and dithionite-soluble Fe concentrations were also determined in the soil samples from the reference profile.

For the titrimetric experiments and the investigation of release kinetics, soil material from a surface soil layer (layer H2: 2-6 cm; equivalent to Ae horizon) and a subsoil layer (layer H4: 30-65 cm; equivalent to Bs horizon) was used. The two layers differed in total concentrations of As and Cr as well as in the composition of the solid phase.

pH titration experiments

The pH-dependent release behaviour was investigated in the pH-range between 2 and 10 in 1/3 pH steps at constant ionic strength. 500 mg soil sample were suspended in 50 ml 0.1M sodium nitrate solution (SSR 1:100). Adjustment of pH was achieved by adding nitric acid (0.01M to 1M, Titrisol) and sodium hydroxide (0.01M and 0.1M, Titrisol), respectively. The suspensions were shaken end-over-end for 24 hours. Eluates with a resulting pH above 4 were stabilised with 1 Vol.-% nitric acid. In order to exclude temperature effects the experiments were carried out in a climate chamber at 20°C. Al and Fe were analysed by ICP-AES (Integra XMP, GBC Scientific Equipment), As and Cr by ICP – MS (7500c Agilent Technologies).

Release kinetics

The release of arsenic and chromium within 24 hours was studied in eight time steps: 0.5 h; 1 h; 2 h; 4 h; 7 h; 10 h; 18 h and 24 h. 1 g of soil was added to 0.1M potassium nitrate solution (SSR 1:100) and shaken end-over-end according to the reaction time chosen. As and Cr in the eluates were measured by GF-AAS (Zeenit® 60, Analytik Jena). Various kinetic models were fitted to the experimental data by means of a non-linear curve fitting procedure, based on the least square method according to the Levenberg-Marquardt algorithm (Origin 6.1G, OriginLab Corporation).

Results

Total Contents

Arsenic and chromium had accumulated in the surface soil (Table 1) and decreased with depth. The Al content showed its peak concentration in a depth of 30-65 cm confirming the oxide-rich nature of this layer observed in the field. Total Fe concentrations declined with depth and were distinctly elevated in the upper 30 cm compared to subjacent layers. Also carbon concentrations decreased substantially from surface to subsoil layers.

Partitioning

Selective extractions

The investigation of the redox speciation of soluble As and Cr indicated that both elements exhibited only one oxidation state; As occurred as As(V) and Cr as Cr(III). We therefore assumed that As was present as arsenate and chromium as trivalent species.

Table 1. Soil characteristics.

Layer	Depth	Soil pH CaCl_2	As [*]	Cr [*]	Al [*]	Fe [*]	C [#]
	[cm]		[mmol kg ⁻¹]				
H1	0-2	4,96	4.4 ± 0.7	21 ± 4	83 ± 7	64 ± 3	2021 ± 14
H2	2-6	5,24	5.1 ± 0.1	19 ± 0.7	99 ± 4	56 ± 4	1427 ± 3
H3	6-30	5,32	1.6 ± 0.05	5.8 ± 0.3	80 ± 2	44 ± 2	449 ± 13
H4	30-65	5,06	1.4 ± 0.03	3.2 ± 0.1	270 ± 7	28 ± 0.9	321 ± 0.1
H5	65-110	5,08	0.1 ± 0.01	0.4 ± 0.02	64 ± 3	8 ± 0.3	81 ± 0.5
H6	110-160	5,81	0.07 ± 0.01	0.18 ± 0.01	58 ± 3	10 ± 0.5	35 ± 0.1
H7	160-200	4,87	0.06 ± 0.01	0.15 ± 0.01	56 ± 4	11 ± 0.8	37 ± 0.1

* aqua regia digestion # CNS-Analyzer

Oxalate- and dithionite-soluble concentrations of Al, As, Cr, and Fe are displayed in Fig. 1. Oxalate- as well as dithionite-soluble Al contents showed maximum values in layer H4, with concentrations mobilised by oxalate being higher by a factor of 4. Apart from H1 and H2, oxalate-soluble Al fractions were higher than fractions released in dithionite extracts. Compared to layer H4, amounts of Al mobilised by oxalate and dithionite were considerably lower.

Iron concentrations, determined in the oxalate extracts, also exhibited peak concentrations in layer H4. In this layer, iron fractions mobilised by oxalate and dithionite, respectively, were about the same size. Dithionite-soluble Fe contents in the profile decreased from top to bottom, like aqua regia-concentrations, and were particularly high, as compared to the oxalate-soluble fraction, in the upper 30 cm (H1-H3).

Arsenic and chromium were not detected in oxalate-extracts of layers H6 and H7. Arsenic concentrations increased from H1 to H4 and had their minimum value in layer H5. In dithionite extracts, As could only be detected in samples of H1 to H4, with As concentrations being very similar in H1 and H2 and in H3 and H4, respectively. In H3 and H4, oxalate mobilised higher As concentrations than

dithionite.

Oxalate-soluble Cr concentrations were highest in layer H4 whereas fractions released by dithionite decreased with depth. In the upper 30 cm, dithionite mobilised considerably more Cr than oxalate.

The Podzol reference profile clearly showed the translocation of Fe from the surface into the subsoil (Table 2).

Table 2. Oxalate- and dithionite-soluble Fe concentrations of the reference profile.

Horizon	Depth	Fe _o	Fe _d
	[cm]	[mmol kg ⁻¹]	
Ae	10-30	0.7	1.1
Bs	30-40	28	41

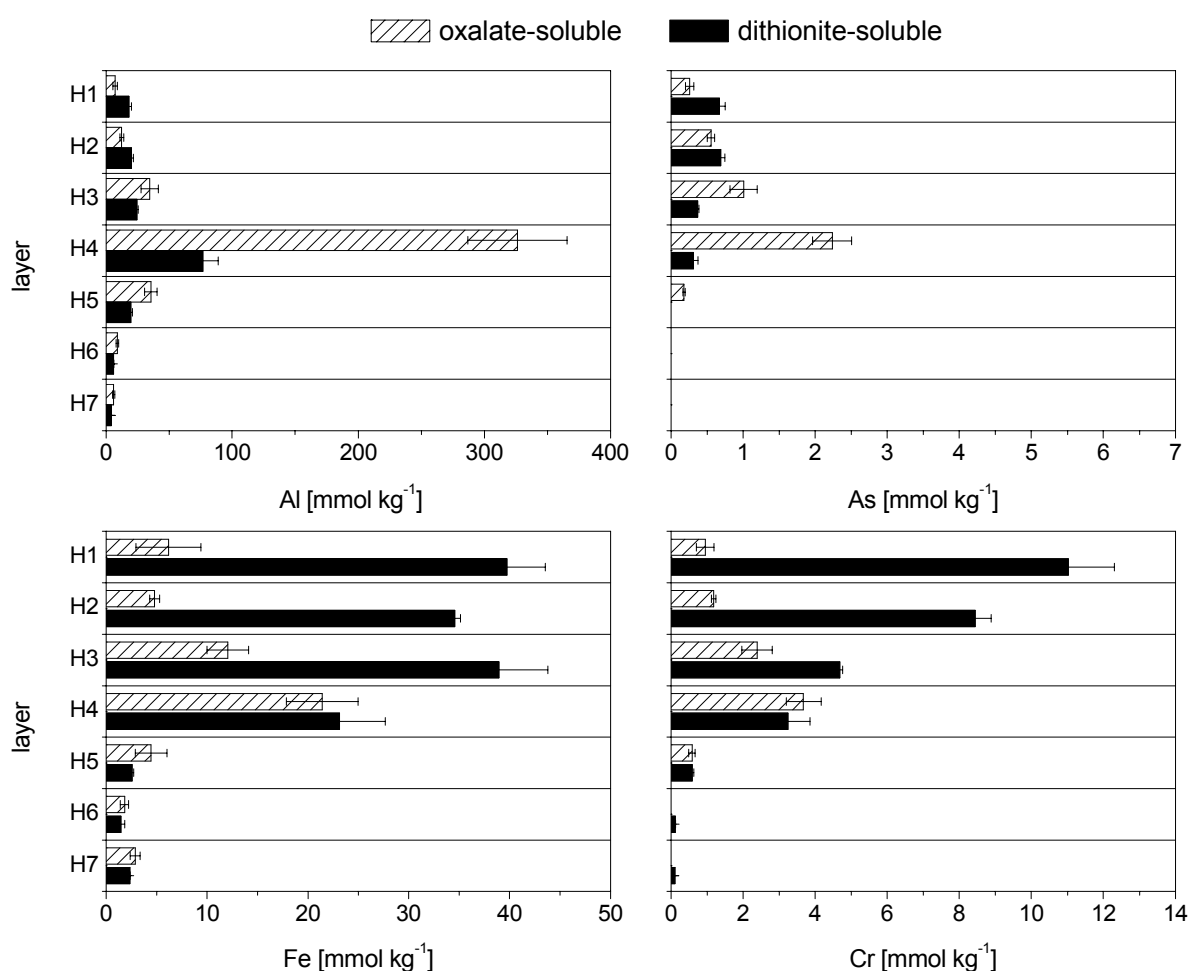


Fig. 1: Oxalate-soluble and dithionite-soluble concentrations of Al, Fe, As, and Cr in the profile. Scaling differs among the elements.

pH-dependent release

During the investigation of the pH-dependent release of arsenic and chromium problems occurred in samples of layer H2 concerning the pH adjustment. Above pH 6 the pH value could not exactly be reproduced showing variations of 0.1 to 0.6 pH units. This behaviour was not reflected in standard

deviations of concentrations in the replicates, though. Stability of pH was no problem in samples of layer H4.

Mobilisation of arsenic as well as of chromium was more pronounced at low than at neutral and alkaline pH values (Fig. 2 and 3). Lowest release was observed between pH 6 and 7. This observation applied to both layers likewise. The amount of arsenic and chromium mobilised at strongly acidic pH values was larger in H4 than in H2. In contrast to layer H2, a distinct increase of released arsenic amounts in H4 was detected at pH values above 7.5. Chromium amounts solubilised in this pH range did not differ significantly in H2 and H4. Between pH 4 and 6 arsenic and chromium concentrations were higher in H2 than in H4 extracts.

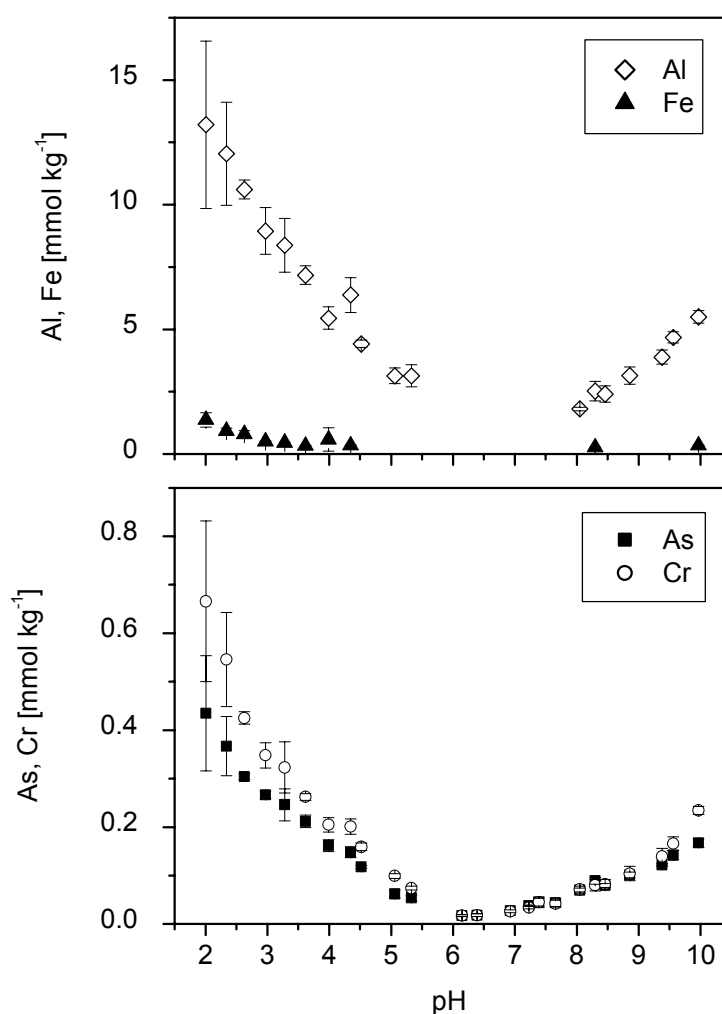


Fig. 2. pH-dependent release of arsenic and chromium (lower chart) and aluminium and iron (upper chart) in layer H2 (2-6 cm). Note different scales.

Aluminium concentrations measured in the extracts increased in H2 as well as in H4 below pH 5.5 and above pH 8. The release curve was, similar to As and Cr, parabola-shaped. Mobilised Al amounts were higher at pH 2 than at pH 10. Compared to H2, Al amounts released in H4 were higher by one order of magnitude. Iron could only be detected in low concentrations in extracts with pH values below 4.5 and above 8.5, respectively.

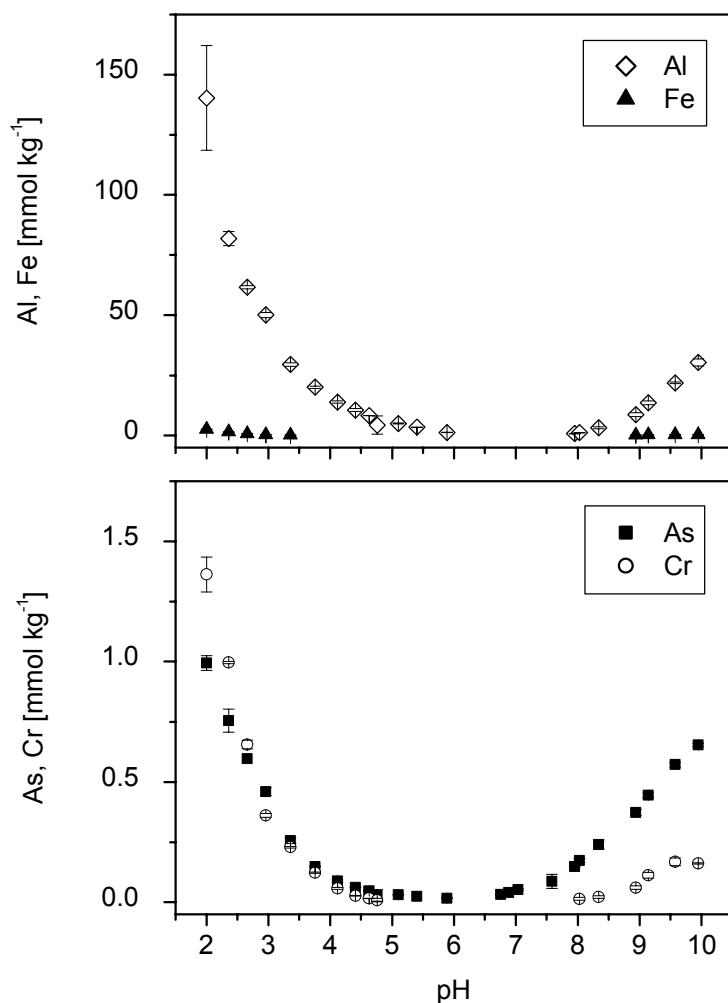


Fig. 3. pH-dependent release of arsenic and chromium (lower chart) and aluminium and iron (upper chart) in layer H4 (30-65 cm). Note different scales.

Release Kinetics

The investigation of the time-dependent mobilisation yielded distinct differences between layers H2 and H4 for both elements. The pH remained constant at approximately 5.5 for all eluates.

Release of arsenic from H2 and H4 material was quite similar within the first seven hours with concentrations in H4 after two hours reaction time being slightly higher than in H2 (Fig. 4). In the succeeding time intervals, the increase of concentrations in H2 samples continued even though it slowed down. After 24 hours, equilibrium had still not been reached. In layer H4 arsenic release seemed to be complete after seven hours, and even a slight decrease in concentrations was detected.

Regarding chromium, layers H2 and H4 had a completely different release pattern. In H2 chromium mobilisation could be subdivided into a fast step within the first four hours and a subsequent slower section. In the first two time steps in H4 chromium could only be detected in one out of six samples (at 0.5 h). The release of chromium in H4 was characterised by an equilibration within two hours (Fig. 5).

As and Cr amounts mobilised after 24 hours were much higher in H2 than in H4 (As: factor 3, Cr: factor 7).

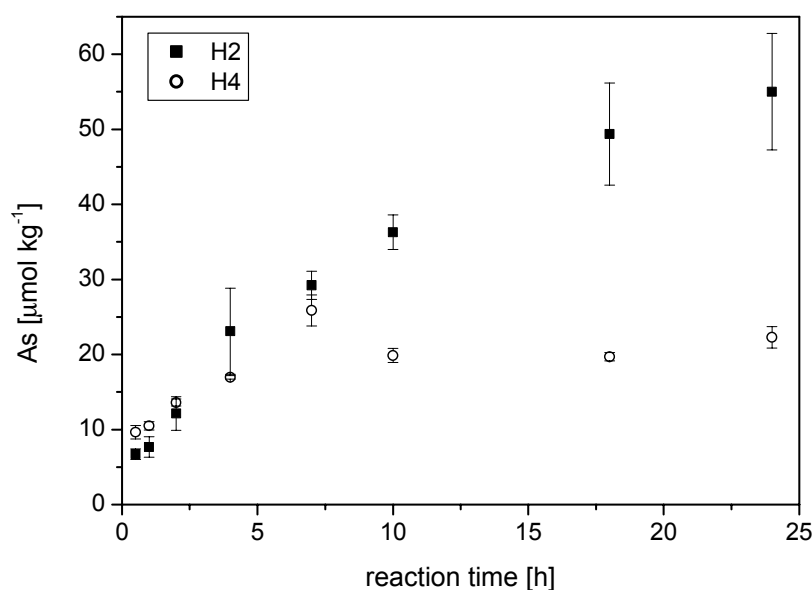


Fig. 4: Time-dependent mobilisation of arsenic in layers H2 and H4.

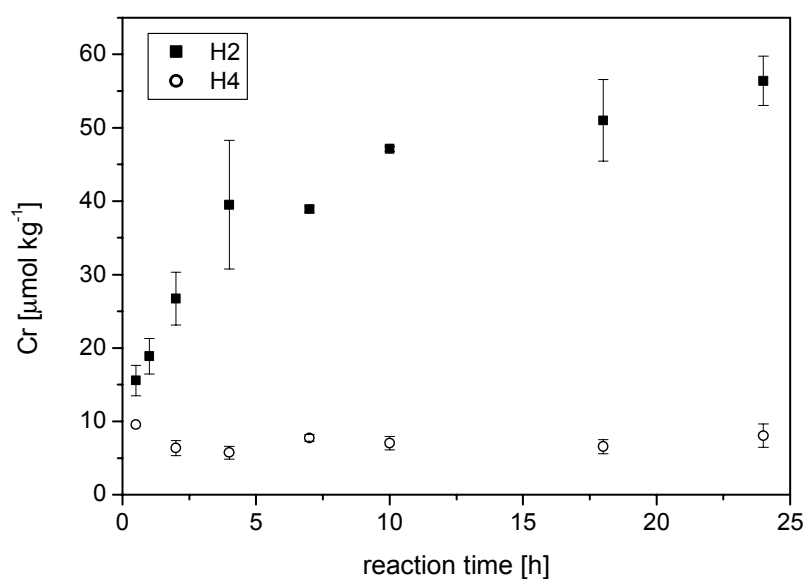


Fig. 5: Time-dependent mobilisation of chromium in layers H2 and H4.

Discussion

Composition of the Solid Phase

It is generally assumed that oxalate mobilises non-crystalline Fe oxides and hydroxides (e.g. ferrihydrite) whereas a dithionite extraction additionally includes crystalline iron phases like goethite due to reductive dissolution (Cornell and Schwertmann, 2003). The assignment of Al compounds is not as clear. Oxalate extracts poorly crystalline Al hydroxide phases including interlayer Al-hydroxy polymers as well as short-range ordered aluminosilicates like imogolite and proto-imogolite allophane (Farmer et al., 1983). A minor fraction of Al may be ascribed to substitution in poorly crystalline iron

oxides. Aluminium in dithionite extracts, however, predominantly originates from Al^{3+} substituted for Fe^{3+} in poorly and well crystalline iron oxides (Agbenin, 2003; Dahlgren and Ugolini, 1991). Thus, in contrast to iron, there is only a small overlap of Al fractions dissolved by oxalate and by dithionite, respectively (Su and Harsh, 1996). Both extractions mobilise organically bound fractions to a certain extent.

The accumulation of poorly crystalline, oxalate-soluble Al in layer H4, and to a minor degree also in H3, reflected the podzolic nature of the soil which is characterised by a depletion of Al and Fe in the Ae horizon and by an accumulation of these elements in the Bs horizon. The Al dissolved by oxalate in H4 samples cannot solely be attributed to substitution in ferrihydrite because then the dithionite-soluble concentration should be just as high. Besides, the molar ratio of Al_0/Fe_0 of 15 that was found in the experiment rules out this possibility. Podsol B horizons are known to contain considerable amounts of short-range ordered aluminosilicates like imogolite and proto-imogolite allophane (also referred to as imogolite-type materials ITM) which are characterised by a large specific surface area and a high reactivity (Farmer et al., 1980; Karlton et al., 2000; Zysset et al., 1999; Dahlgren and Ugolini, 1991). Gustafsson et al. (1995) demonstrated the major contribution of ITM to anion adsorption capacity in a podzolised B horizon. Dithionite-soluble Al in this layer supposedly comprised organically complexed portions and some Al from ferrihydrite. Compared to H4, the other layers exhibited only minor amounts of poorly crystalline Al compounds as well as of Al fractions, originating from substitution in iron oxides and hydroxides. The amount of interlayer hydroxy-Al polymers was probably negligible in all layers due to the very low clay content of the soil profile.

The treatment of the soil with Fe(II)-sulphate solution that was applied on the surface, led to a fundamental modification of the distribution of Fe in this soil. Compared to the reference profile (Table 2), solid phase concentrations of Fe in the surface layers of the experimental site were strongly elevated and decreased with depth. The applied Fe(II) was supposed to immobilise chromate by reduction. Chromate is readily reduced by Fe(II) (Saleh et al., 1989; Eary and Rai, 1991). For the reduction of chromate, three equivalents of Fe(II) are necessary (Eary and Rai, 1988). The overall reaction of the reduction of aqueous Cr(VI) by aqueous Fe(II) can be described by:



Depending on the ambient pH, proton balance and reaction products vary (Buerge and Hug, 1997). Under acidic conditions, protons are consumed. With increasing pH, the reaction products change from aqueous species to hydroxo complexes (between pH 4 and 6) and precipitates (> pH 6), releasing protons. Eary and Rai (1988) formulated the following precipitation reaction:



Loyaux-Lawniczak et al. (2000) showed that the solid solution $[(Cr_xFe_{1-x})(OH)_3]$ consists of Cr(III)-substituted ferrihydrite, indicating that it would be dissolved by oxalate as well. Apart from chromate, Fe(II) could also be oxidised to Fe(III) by oxygen in this well-aerated soil. Supposedly, the precipitation of (Cr,Fe) oxide hydroxides or pure Fe phases, respectively, occurred mainly in the surface soil layers, as supported by the Fe profile determined in aqua regia as well as in dithionite extractions. It was therefore surprising to observe a much higher mobilisation of Fe by dithionite compared to oxalate in layers H1 to H3 (0-30 cm) which pointed to the abundance of crystalline Fe oxides like goethite. It is, however, possible that the pronounced accumulation of PAH, that was particularly observed within the upper 6 to 20 cm of the soil profile as indicated by the high C content in these lay-

ers, interfered with the effectiveness of oxalate as an extractant. The oxalate fraction may thus be underestimated. A pronounced water-repellency of the surface soil was observed by Buczeko et al. (2005, submitted) at the same site. Since the soil predominantly exhibited single grain structure, the water-repellency is most likely caused by PAH coatings on the sand grains that may restrict the accessibility of surfaces. We therefore assume Fe to be existent to a great extent as poorly crystalline Fe and (Cr,Fe) oxide hydroxides also in these layers. In the low organic carbon layer H4, which corresponded to the Bs horizon, Fe was predominantly present as poorly crystalline phase, such as ferrihydrite or again $[(Cr_xFe_{1-x})(OH)_3]$. A Fe_o/Fe_d ratio of 0.8-1 (Table 3) is typical for Podzol Bs horizons (Cornell and Schwertmann, 2003). Also the subjacent layers were characterised by Fe compounds with a low crystallinity. The upper 65 cm, where pedogenic processes had mainly taken place, certainly contained some goethite as well.

The application of Fe(II)-sulphate, thus, had two effects. It led to the immobilisation of chromate and the formation of additional soil adsorbents. In a research project undertaken by the Bavarian Environmental Protection Agency (2003), leaching of chromium and arsenic from columns filled with soil from a former wood preserving site was successfully prevented by adding Fe(II)-sulphate. Subsequent extractions with dithionite-citrate-bicarbonate showed that Fe concentrations in the solid phase had considerably increased.

Carbon in layer H2 probably originated predominantly from the input of creosotes. PAH, the main constituents of creosotes, do not have functional groups and therefore are hardly reactive with respect to As and Cr.

The selective extractions further indicated that the major sorption capacity of the soil was located within the upper 65 cm (layers H1 to H4).

Partitioning of As and Cr

Selective extractions

Experimental evidence was provided by Khan et al. (2004) that arsenic is leached mainly as As(V) after CCA treatment. We therefore assume that arsenic entered the soil as arsenate and still exists in this oxidation state, as indicated by the redox speciation after selective extractions. Arsenate is known to strongly adsorb to Fe and Al oxides and hydroxides in inner-sphere surface complexes (Hsia et al., 1994; Waychunas et al., 1993; Fendorf et al., 1997; Manning et al., 1998; Arai et al., 2001). The most important adsorbents for As in layer H1 and H2 and, to a lesser extent, in H3 as well were probably Fe oxides and hydroxides and the solid solution product $[(Cr_xFe_{1-x})(OH)_3]$. The examination of H4 data revealed that Al is most likely of high significance for the binding of As in this layer. If As was mainly adsorbed by Fe oxides – i.e. ferrihydrite in this layer – As concentrations mobilised by dithionite should have been very similar to oxalate-soluble As concentrations. This was not the case. Oxalate extracted a considerably higher amount of As than dithionite. Since this observation applied to Al as well, the association of Al and As seemed plausible. We hypothesise the presence of short-range ordered aluminosilicates (ITM) in layer H4. The adsorption of arsenate to ITM has not been described in the literature. Gustafsson et al. (1998) illustrated in a research report the investigation of arsenate adsorption to synthetic imogolite as a function of pH and added As(V) concentration. They found that adsorption was strong below pH 7 and steadily decreased above pH 7 and that increasing As concentrations resulted in less efficient adsorption. As_d in layer H4 probably derived from ferrihydrite dissolution.

Regarding chromium, two time periods had to be distinguished. There had been a long-term input of chromate into the soil over several decades prior to the application of Fe(II). Chromate can be readily

reduced in soils, e.g. by Fe(II), organic substances or bacteria capable of chromate reduction (Wittbrodt and Palmer, 1997; McLean et al., 2000). Even Fe(II)-containing minerals like biotite are able to reduce Cr(VI) (Bidoglio et al., 1993; Ilton and Veblen, 1994). Exploratory XRD analysis of soil material from layers H6 and H7 that were considered as representative for the parent material, showed, however, a clear dominance of quartz. Thus, Fe(II) derived from minerals probably played a minor role as reductant of chromate at this site. Significant abiotic reduction by organic material would be restricted to the surface soil and may have resulted in the precipitation of Cr(III) solid phases like hydroxides, while microbial reduction can be excluded in the well-aerated environment. If no precipitation or even no reduction took place, both, Cr^{3+} and chromate, may have adsorbed to oxides and hydroxides in inner-sphere surface complexes (Hsia et al., 1993; Charlet and Manceau, 1992). The Cr(III) surface complex can transform into a surface precipitate ($\gamma\text{-CrOOH}$) with increasing Cr saturation of the surface (Charlet and Manceau, 1992). However, significant transport loss of chromate to the groundwater had occurred. Therefore, chromium that entered the soil before treatment with Fe(II) and that was not leached into the groundwater, was most likely reduced to Cr(III) within the surface layers and was either precipitated or adsorbed to the soil components within layers H1 to H4. The application of Fe(II)-sulphate solution introduced an effective reductant for Cr(VI) and probably led to the formation of Cr-substituted ferrihydrite, as described in the previous section. By this process, not only an immobilisation of chromate, currently existing or shortly after the treatment entering the soil, was achieved but also an augmentation of soil adsorbents, providing enhanced sorption capacity for subsequently imported As and Cr. Chromium in the upper 30 cm of the profile seemed to be present to a major extent in a chemical form that was available only after reductive dissolution (Fig. 1). Assuming that Cr was predominantly bound in a ferrihydrite-like or hydroxide-like structure, the high dithionite-soluble fractions of Cr seem implausible, but could again be explained by an interference by PAH in oxalate extractions. In layer H4 and H5, Cr was completely existent as poorly crystalline phase or at least adsorbed to an oxalate-soluble compound. Molar ratios of Fe/Cr in oxalate as well as in dithionite extracts of layers H1 to H5 (Table 3) ranged from 4 to 8 and were too low for a solely adsorptive binding mechanism, thus supporting the existence of a solid solution containing Fe and Cr to a depth of 110 cm. There is probably a coexistence of adsorbed and precipitated Cr fractions in this profile, partly associated with Fe.

Based on these considerations, release of As would be governed by desorption reactions whereas release of chromium would be caused by desorption as well or controlled by dissolution of a solid phase.

Table 3. Selected molar ratios from the selective extractions (subscript o denotes oxalate-, d denotes dithionite-soluble concentrations).

Layer	$\text{Al}_o / \text{Al}_d$	$\text{Fe}_o / \text{Fe}_d$	$\text{As}_o / \text{As}_d$	$\text{Cr}_o / \text{Cr}_d$	$\text{Al}_o / \text{As}_o$	$\text{Fe}_o / \text{Cr}_o$	$\text{Fe}_d / \text{Cr}_d$
H1	0.4	0.2	0.4	0.1	28	6.5	3.6
H2	0.6	0.1	0.8	0.1	23	4.0	4.1
H3	1.4	0.3	2.7	0.5	34	5.0	8.3
H4	4.3	0.9	7.2	1.1	146	5.8	7.1
H5	1.8	1.7	-	1.0	196	7.6	4.2
H6	1.5	1.3	-	-	-	-	12
H7	1.5	1.2	-	-	-	-	22

pH titration experiments

Oxyanions like arsenate are strongly bound to minerals and soil material at low pH values. Between pH 9 and 13, arsenate adsorption on amorphous aluminium and iron oxides and goethite sharply decreases from 100% to 0% (Goldberg, 2002; Grafe et al., 2001). The width of the adsorption edge varies with the sorbate concentration (Hsia et al., 1994; Raven et al., 1998). The investigation of the pH-dependent mobilisation of arsenic from the soil material, however, yielded no well-defined desorption edge. The parabola-shaped release curves of As, Cr and Al revealed that release by desorption and release by dissolution of sorbents could not be distinguished. Thus the As release observed at low pH values was probably caused by dissolution of solids as indicated by the simultaneous pronounced mobilisation of Al, Cr (if existent as solid phase) and to a lesser extent of Fe below pH 5.5. But also above pH 8 these two release mechanisms could not be separated. The examination of molar ratios of Al to As concentrations in the pH extracts revealed that in layer H4, molar ratios of Al/As between pH 2 and 5.4 varied from 110 to 175, being in the same range as in the selective extractions (146; Table 3). This result could be explained by a release of As upon dissolution of the hypothesised ITM. Above pH 8, however, the molar ratio was markedly lower, ranging from 5 to 46, suggesting As release due to desorption.

As for Cr, an overlap of dissolution and desorption reactions was probably occurring. The more pronounced release of Cr under acidic conditions compared to neutral and alkaline pH-values was in agreement with the postulated presence of trivalent Cr, either as adsorbed cation Cr^{3+} or bound in a solid phase. Between pH 6 and 8, Cr release was lowest. The existence of hexavalent Cr would have caused an increasing mobilisation of Cr between pH 6 and 9 (Ainsworth et al., 1989), which, however, was not observed. Cr^{3+} as metal cation is mobilised with decreasing pH-values, the adsorption edge ranging from pH 3 to 5.5 on ferrihydrite and aluminium oxides (Crawford et al., 1993; Karthein et al., 1991). The pH-dependent solubility of Cr(III) hydroxides distinctly increases below pH 6 and above pH 11 (Rai et al., 1987). Our data better reflected the solubility curve of a Cr(III) solid phase as a function of pH, thus confirming the hypothesised existence of such a solid phase in the investigated soil.

As and Cr amounts mobilised at pH values < 4 during the time period studied were considerably higher in layer H4 than in H2, in spite of markedly higher total concentrations of both elements in the upper layer. Assuming that As is bound in surface complexes and Cr predominantly in a solid phase, it is not plausible that both elements should be less available in layer H2. This behaviour again could be due to interference by PAH coatings on the sand grains. The high oxalate-soluble Al content in layer H4 was reflected in the pH-experiment. The distinct mobilisation of Al below pH 5 corresponded to the assumed existence of imogolite-type materials (ITM) which are only stable above pH 4.8-5 (Gustafsson, 1995; Dahlgren, 1991).

Unlike pure mineral phases, soil material contains a multiplicity of sorbents with different solubilities and a continuum of bonding affinities. For this reason, the titrimetric approach used in this study led to an overlap of different mobilisation processes. Comparison with pH-dependent solubilities of aluminium and iron oxides confirmed the plausibility of the measured concentrations (Cornell and Schwertmann, 2003; Sposito, 1996). Dankwarth and Gerth (2002) studied the release of arsenic as a function of pH in soil samples from a former tannery site. Jang et al. (2002) investigated the pH-dependent leaching of As and Cr from CCA-contaminated soil. Both research groups also obtained V-shaped release curves with distinct mobilisation below pH 4 and above pH 6. The authors did not determine iron or aluminium in the extracts.

The results of the selective extractions and the titrimetric experiment confirm that As is present as As(V) and Cr as Cr(III). We postulate that, in layer H2, arsenate is adsorbed to solid phases of Cr and/or Fe. In the Bs horizon (layer H4) however, arsenate is mainly associated with ITM. Chromium is existent as trivalent species and forms a solid phase.

Release Kinetics

The mobilisation of arsenic and chromium from layer H2 did not follow a simple reaction order but could well be described with empirical models that postulate a release rate decreasing with time. The reaction time of 24 hours was not sufficient for equilibration. In sorption experiments a biphasic course with initially strong adsorption within milliseconds to hours and a subsequent slower increase of adsorbed As over a long period of time was detected (Zhao and Stanforth, 2001; Williams et al., 2003). A similar behaviour was demonstrated for arsenate desorption from goethite (O'Reilly et al., 2001) and As desorption from soil material (Wasay et al., 2000). O'Reilly et al. (2001) furthermore showed that 54% of the amount mobilised over the entire experimental time of five months were released within 24 hours. Thus, it is assumed that a considerable fraction of the As and Cr amounts available in H2 was mobilised during the experiment. In contrast, As and Cr amounts available for release in layer H4 seemed to be depleted after few hours. Experimental evidence suggested a re-adsorption of arsenic. The similar arsenic release curves in H2 and H4 within the first seven hours were taken as indication of similar mobilisation mechanisms in both layers. The As release rate was higher in H4 than in H2 within the first 60 min. In H4 43% of the As amount released after 24 hours were already in solution after 30 min.

Release rates in each case were highest for the initial time interval. As a consequence, already a short contact time between solids and soil solution would result in significant concentrations of arsenic and chromium. Particularly in layer H2, an extended contact time would lead to a pronounced mobilisation, while in H4, equilibrium seems to be readily established between the pore water and the solid phase.

Kinetic models

Kinetic models describe the time-dependent course of a reaction. Kinetic equations commonly used in soil chemistry comprise the reaction laws of zero, first and second order, the Elovich equation, the parabolic diffusion equation, and the power function (Sparks, 2003). All equations can be expressed in linearised form. By plotting the corresponding formulation of concentration vs. time, linearity of the kinetic data can be checked and the appropriate model be chosen. Kinetic models that were used to fit the experimental data are briefly explained.

Zero order reaction

The reaction rate k is independent of the concentrations of reactants, i.e. it is constant.

$$C_t = C_0 - k t \quad \frac{dC_t}{dt} = -k \quad (3)$$

C_t amount sorbate per mass unit sorbent at time t

C_0 amount sorbate per mass unit sorbent at the beginning of the experiment

k rate constant

Simplified Elovich equation

The Elovich equation was originally developed in order to describe heterogeneous chemisorption of gases on solid phases (Low, 1960). It was successfully applied in many studies to model sorption ki-

netics in soils, e.g. the adsorption of arsenate and phosphate on goethite (Zhao and Stanforth, 2001) and the desorption of phosphate (Toor and Bahl, 1999), potassium (Carey and Metherell, 2003), sulphate (Courchesne, 1992) and arsenite (Barrachina et al., 1996).

$$C_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln t \quad (4)$$

α, β constants

(Fractional) Power function

$$C_t = a \cdot t^b \quad (5)$$

and in linearised form

$$\ln C_t = \ln a + b \cdot \ln t \quad (6)$$

a, b empirical constants

This equation is an empirical correlation. It was used, for instance, to model phosphate adsorption on iron oxides (Zeng et al., 2004), phosphate release from soils (McDowell and Sharpley, 2003) and arsenic release from soil material (Wasay et al., 2000).

Parabolic diffusion equation

This correlation was formulated for radial diffusion in cylinders. The simplified form is:

$$C_t = R_D \cdot t^{0.5} + m \quad (7)$$

R_D overall diffusion coefficient

m constant

Cd release from tropical soils (Onyatta and Huang, 2003), Pb desorption from goethite (Eick et al., 1999) and zinc desorption from vertisols (Dang et al., 1994) could be described with the parabolic diffusion equation.

All kinetic models were fitted for the time period $0.5 \text{ h} \leq t \leq 24 \text{ h}$. Fitted parameters only applied to the experimental conditions.

Layer H2. The mobilisation of arsenic and chromium in layer H2 could similarly well be described with the Elovich equation, the power function, and the parabolic diffusion equation. Table 4 lists fitted parameters and quality of fit for the three kinetic models. Release of arsenic could very well be described with the empirical power function as well as with the parabolic diffusion equation. For chromium the Elovich model yielded slightly higher coefficients of determination than the power function model. The fitting of the parabolic diffusion equation exhibited higher deviations.

Table 4. Fitted parameters of kinetic models describing the release of As and Cr from H2 soil material (\pm standard error) and goodness of fit.

	Model								
	Simplified Elovich			Fractional Power Function			Parabolic Diffusion		
	α	β	r^2	a	b	r^2	R_D	m	r^2
As	1.86 ± 0.30	1.03 ± 0.11	0.94	0.74 ± 0.06	0.55 ± 0.03	0.99	0.91 ± 0.03	-0.23 ± 0.08	0.99
Cr	3.96 ± 0.71	1.79 ± 0.12	0.98	1.14 ± 0.09	0.30 ± 0.03	0.96	0.49 ± 0.06	0.67 ± 0.17	0.92

Layer H4. Data of layer H4 revealed a nearly constant As release rate between 0.5 and 7 hours indicating a zero order reaction (Fig. 6). For reaction times longer than seven hours, no further mobilisation was detected within the experimental time. An approximated release rate for the time period 0.5 to 7 h was derived from the slope k of the linear plot, amounting $0.19 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

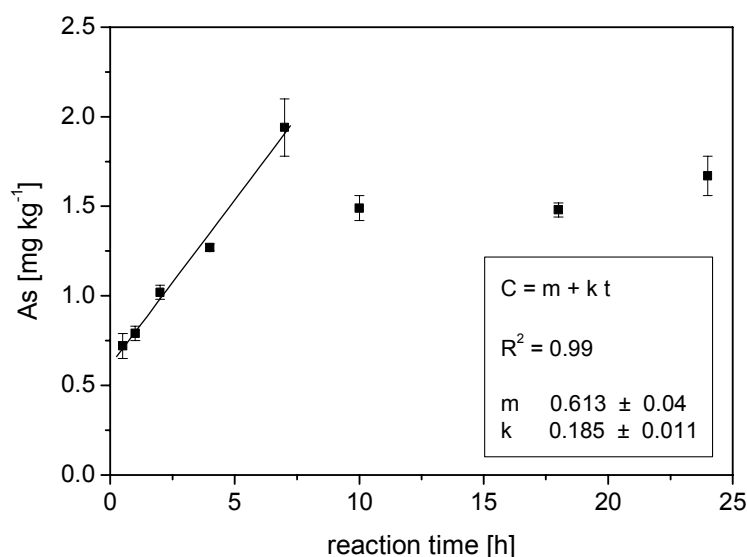


Fig. 6: Linear fit of arsenic release in layer H4 for period 0.5 to 7 hours; m denotes intercept, k the slope and also release rate.

Cr release seemed to be completed after 30 minutes and therefore was not fitted to a kinetic model.

The successful fitting of three kinetic models to the experimental data of layer H2 was surprising at first, but could be demonstrated in numerous studies pointing to the primarily empirical nature of the models (Wasay et al., 2000; Zeng et al., 2004; Chien and Clayton, 1980; Cox and Joern, 1997). The three kinetic models Elovich equation, power function, and parabolic diffusion equation have all been associated with diffusion controlled release in the literature. The often good applicability of diffusion models is in many cases based on the simultaneous occurrence of mass transfer and chemical kinetic processes which cannot be distinguished from each other in macroscopic approaches (Sparks, 2003). However, successfully fitting one of the models to kinetic data does not provide evidence of a specific sorption mechanism. Due to the primarily empirical derivation the physical significance is limited. The fitted parameters have often been used to identify reaction rates or to describe surface coverage and activation energies and have been correlated with soil characteristics (Allen et al., 1996; McDow-

ell and Sharpley, 2003; Cheung et al., 2003; Cox and Joern, 1997). While they may be suitable to compare sorption kinetics of a substance in different soils, the parameters can vary with experimental conditions (Sharpley, 1983). Therefore they do not represent a specific reaction value. Since the kinetic models presented in this study were only fitted to kinetic data of one soil layer, the possibility of comparison did not exist and further interpretation of the parameters was not undertaken.

Conclusions

The contamination of a podzolic soil with CCA wood preservatives led to a pronounced accumulation of As and Cr in the upper 65 cm of the profile. The application of Fe(II)-sulphate solution as remedial action fundamentally changed the distribution of Fe in the profile and increased the sorption capacity of the soil for As and Cr by formation of Fe(III) oxide hydroxides. As was present as adsorbed As(V) and Cr predominantly in Cr(III) or [Fe(III),Cr(III)] solid phases, respectively, that itself represented an additional soil adsorbent. Poorly crystalline Al phases, such as imogolite-type materials, seemed to play a major role as adsorbents for As in the layer that was equivalent to a podzolic Bs horizon. The investigation of the pH-dependent release showed that in the pH range, typical for the soil at the study site, only a small fraction of bound As and Cr was mobilised. Kinetic data revealed that a short contact time between solid and liquid phase led to elevated As and Cr concentrations in solution. Based on these results, toxicologically relevant concentrations in the in-situ soil solution are likely.

Experimental evidence suggested that the accumulation of PAH in the surface layers which was due to the simultaneous use of creosote-based wood preservatives at this site modified the accessibility of adsorbent surfaces. The resultant pronounced water-repellency that was observed in-situ might therefore constrict leaching of As and Cr from the highly contaminated surface layers.

Acknowledgements

The authors are grateful to Margit Ranz for determining the redox speciation of As and Cr in the soil extracts. This research was funded by the Bavarian State Department of Environment (contract no. 55-8740.1-2000/BT).

References

- Agbenin, J.O., 2003. Extractable iron and aluminum effects on phosphate sorption in a savanna alfisol. *Soil Science Society of America Journal*, 67(2): 589-595.
- Ainsworth, C.C., Girvin, D.C., Zachara, J.M. and Smith, S.C., 1989. Chromate Adsorption on Goethite - Effects of Aluminum Substitution. *Soil Science Society of America Journal*, 53(2): 411-418.
- Allen, E.R., Hossner, L.R., Ming, D.W. and Henninger, D.L., 1996. Release rates of phosphorus, ammonium, and potassium in clinoptilolite-phosphate rock systems. *Soil Science Society of America Journal*, 60(5): 1467-1472.
- Allinson, G., Turoczy, N.J., Kelsall, Y., Allinson, M., Stagnitti, F., Lloyd-Smith, J., Nishikawa, M., 2000. Mobility of the constituents of chromated copper arsenate in a shallow sandy soil. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 43(1): 149-156.
- Andersen, S., Rasmussen, G., Snilsberg, P., Amundsen, C.E. and Westby, T., 1996. Assessing toxicity

- and mobilisation of impregnation salts at a contaminated site. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 354(5-6): 676-680.
- Arai, Y., Elzinga, E.J. and Sparks, D.L., 2001. X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 235(1): 80-88.
- Balasoïu, C.F., Zagury, G.J. and Deschenes, L., 2001. Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. *Science of the Total Environment*, 280(1-3): 239-255.
- Barrachina, A.A.C., Carbonell, F.M.B. and Beneyto, J.J.M., 1996. Arsenite adsorption and desorption by a calcareous soil .1. Kinetics. *Agrochimica*, 40(1): 41-47.
- Bavarian Environmental Protection Agency, 2003. Perspektiven einer chemischen Immobilisierung von Arsen und Chrom in kontaminierten Böden. Tätigkeitsberichte 2002. http://www.bayern.de/lfu/tat_bericht/tb_200x/tb_2002/pdf/immobilisierung.pdf, verified 1 February 2005.
- Bidoglio, G., Gibson, P.N., Ogorman, M. and Roberts, K.J., 1993. X-Ray-Absorption Spectroscopy Investigation of Surface Redox Transformations of Thallium and Chromium on Colloidal Mineral Oxides. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 57(10): 2389-2394.
- Buczko, U., Bens, O. and Durner, W.. Spatial and temporal variability of water repellency in a sandy soil contaminated with tar oil and heavy metals. *Journal of Contaminant Hydrology*, submitted.
- Carey, P.L. and Metherell, A.K., 2003. Rates of release of non-exchangeable potassium in New Zealand soils measured by a modified sodium tetraphenyl-boron method. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 46(3): 185-197.
- Carey, P.L., Bidwell, V.J. and McLaren, R.G., 2002. Chromium(VI) leaching from large undisturbed soil lysimeters following application of a simulated copper-chromium-arsenic (CCA) timber preservative. *Australian Journal of Soil Research*, 40(2): 351-365.
- Charlet, L. and Manceau, A.A., 1992. X-Ray Absorption Spectroscopic Study of the Sorption of Cr(III) at the Oxide Water Interface .2. Adsorption, Coprecipitation, and Surface Precipitation on Hydrated Ferric-Oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 148(2): 443-458.
- Cheung, W.H., Ng, J.C.Y. and McKay, G., 2003. Kinetic analysis of the sorption of copper(II) ions on chitosan. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78(5): 562-571.
- Chien, S.H. and Clayton, W.R., 1980. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44: 265-268.
- Cornell, R.M. and Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 664 pp.
- Courchesne, F., 1992. Relationships between Soil Chemical-Properties and Sulfate Sorption Kinetics in Podzolic Soils from Quebec. *Canadian Journal of Soil Science*, 72(4): 467-480.
- Cox, A.E. and Joern, B.C., 1997. Release kinetics of nonexchangeable potassium in soils using sodium tetraphenylboron. *Soil Science*, 162(8): 588-598.
- Crawford, R.J., Harding, I.H. and Mainwaring, D.E., 1993. Adsorption and Coprecipitation of Single Heavy-Metal Ions onto the Hydrated Oxides of Iron and Chromium. *Langmuir*, 9(11): 3050-3056.
- Dahlgren, R.A. and Ugolini, F.C., 1991. Distribution and Characterization of Short-Range-Order Minerals in Spodosols from the Washington Cascades. *Geoderma*, 48(3-4): 391-413.
- Dang, Y.P., Dalal, R.C., Edwards, D.G. and Tiller, K.G., 1994. Kinetics of Zinc Desorption from Ver-

- tisols. *Soil Science Society of America Journal*, 58(5): 1392-1399.
- Dankwarth, F. and Gerth, J., 2002. Abschätzung und Beeinflussbarkeit der Arsenmobilität in kontaminierten Böden. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica*, 30(1): 41-48.
- DIN 38405-24, 1987. Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5-Diphenyl-carbazid, Beuth-Verlag, Berlin.
- DIN EN 13346, 2001. Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor - Extraktionsverfahren mit Königswasser., Beuth Verlag, Berlin.
- Eary, L.E. and Rai, D., 1988. Chromate Removal from Aqueous Wastes by Reduction with Ferrous Ion. *Environmental Science & Technology*, 22(8): 972-977.
- Eary, L.E. and Rai, D., 1991. Chromate Reduction by Subsurface Soils under Acidic Conditions. *Soil Science Society of America Journal*, 55(3): 676-683.
- Eick, M.J., Peak, J.D., Brady, P.V. and Pesek, J.D., 1999. Kinetics of lead adsorption/desorption on goethite: Residence time effect. *Soil Science*, 164(1): 28-39.
- European-Commission, 2003. Commission Directive 2003/2/EC of 6 January 2003 relating to restrictions on the marketing and use of arsenic (tenth adaptation to technical progress to Council Directive 76/769/EEC). Official Journal of the European Communities, Brussels.
- Farmer, V.C., Russell, J.D. and Berrow, M.L., 1980. Imogolite and Proto-Imogolite Allophane in Spodic Horizons - Evidence for a Mobile Aluminum Silicate Complex in Podzol Formation. *Journal of Soil Science*, 31(4): 673-683.
- Farmer, V.C., Russell, J.D. and Smith, B.F.L., 1983. Extraction of Inorganic Forms of Translocated Al, Fe and Si from a Podzol Bs Horizon. *Journal of Soil Science*, 34(3): 571-576.
- Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P. and Sparks, D.L., 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite .1. Surface structure. *Environmental Science & Technology*, 31(2): 315-320.
- Goldberg, S., 2002. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 66(2): 413-421.
- Grafe, M., Eick, M.J. and Grossl, P.R., 2001. Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon. *Soil Science Society of America Journal*, 65(6): 1680-1687.
- Gustafsson, J.P., Bhattacharya, P., Bain, D.C., Fraser, A.R. and McHardy, W.J., 1995. Podzolisation Mechanisms and the Synthesis of Imogolite in Northern Scandinavia. *Geoderma*, 66(3-4): 167-184.
- Gustafsson, J.P., Karlun, E. and Bhattacharya, P., 1998. Allophane and Imogolite in Swedish soils, Division of Land and Water Resources, Department of Civil and Environmental Engineering, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm.
- Habbe, K.A., 1997. Die äolischen Sandablagerungen vor dem Stufenhang der Nördlichen Frankenalb - Probleme, Beobachtungen, Schlussfolgerungen., *Mitteilungen der Fränkischen Geographischen Gesellschaft*, Erlangen, pp. 1-73.
- Hsia, T.H., Lo, S.L., Lin, C.F. and Lee, D.Y., 1993. Chemical and Spectroscopic Evidence for Specific Adsorption of Chromate on Hydrous Iron-Oxide. *Chemosphere*, 26(10): 1897-1904.
- Hsia, T.H., Lo, S.L., Lin, C.F. and Lee, D.Y., 1994. Characterization of Arsenate Adsorption on Hydrous Iron-Oxide Using Chemical and Physical Methods. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 85(1): 1-7.
- Huang, J.H. and Ilgen, G., 2004. Blank values, adsorption, pre-concentration, and sample preservation for arsenic speciation of environmental water samples. *Analytica Chimica Acta*, 512(1): 1-10.

- Humphrey, D.G., 2002. The chemistry of chromated copper arsenate wood preservatives. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 22(1): 1-40.
- Ilton, E.S. and Veblen, D.R., 1994. Chromium Sorption by Phlogopite and Biotite in Acidic Solutions at 25-Degrees-C - Insights from X-Ray Photoelectron-Spectroscopy and Electron-Microscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 58(13): 2777-2788.
- Jang, Y.C., Townsend, T.G., Ward, M. and Bitton, G., 2002. Leaching of arsenic, chromium, and copper in a contaminated soil at a wood preserving site. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 69(6): 808-816.
- Karlton, E., Bain, D.C., Gustafsson, J.P., Mannerkoski, H., Murad, E., Wagner, U., Fraser, A.R., McHardy, W.J. and Starr, M., 2000. Surface reactivity of poorly-ordered minerals in podzol B horizons. *Geoderma*, 94: 265-288.
- Karthein, R. et al., 1991. Interactions of Chromium(III) Complexes with Hydrous Delta-Al₂O₃ - Rearrangements in the Coordination Sphere Studied by Electron-Spin-Resonance and Electron Spin-Echo Spectroscopies. *Inorganic Chemistry*, 30(7): 1606-1611.
- Khan, B.I., Solo-Gabriele, H.M., Dubey, B.K., Townsend, T.G. and Cai, Y., 2004. Arsenic speciation of solvent-extracted leachate from new and weathered CCA-treated wood. *Environmental Science & Technology*, 38(17): 4527-4534.
- Lindberg, J., Sterneland, J., Johansson, P.O. and Gustafsson, J.P., 1997. Spodic material for in situ treatment of arsenic in ground water. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 17(4): 125-130.
- Low, M.J.D., 1960. Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. *Chemical Reviews*, 60(3): 267-312.
- Loyaux-Lawniczak, S., Refait, P., Ehrhardt, J.J., Lecomte, P. and Genin, J.M.R., 2000. Trapping of Cr by formation of ferrihydrite during the reduction of chromate ions by Fe(II)-Fe(III) hydroxysalt green rusts. *Environmental Science & Technology*, 34(3): 438-443.
- Manning, B.A., Fendorf, S.E. and Goldberg, S., 1998. Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environmental Science & Technology*, 32(16): 2383-2388.
- McDowell, R.W. and Sharpley, A.N., 2003. Phosphorus solubility and release kinetics as a function of soil test P concentration. *Geoderma*, 112(1-2): 143-154.
- McLean, J.S., Beveridge, T.J. and Phipps, D., 2000. Isolation and characterization of a chromium-reducing bacterium from a chromated copper arsenate-contaminated site. *Environmental Microbiology*, 2(6): 611-619.
- Mehra, O.P. and Jackson, M.L., 1960. Iron Oxide Removal from Soils and Clays by Dithionite-Citrate System buffered with Sodium Bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7: 317-327.
- Onyatta, J.O. and Huang, P.M., 2003. Kinetics of cadmium release from selected tropical soils from Kenya by low-molecular-weight organic acids. *Soil Science*, 168(4): 234-252.
- O'Reilly, S.E., Strawn, D.G. and Sparks, D.L., 2001. Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite. *Soil Science Society of America Journal*, 65(1): 67-77.
- Rai, D., Eary, L.E. and Zachara, J.M., 1989. Environmental chemistry of chromium. *The Science of The Total Environment*, 86(1-2): 15-23.
- Rai, D., Sass, B.M. and Moore, D.A., 1987. Chromium(III) Hydrolysis Constants and Solubility of Chromium(III) Hydroxide. *Inorganic Chemistry*, 26(3): 345-349.
- Raven, K.P., Jain, A. and Loeppert, R.H., 1998. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Ki-

- netics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science & Technology*, 32(3): 344-349.
- Saleh, F.Y., Parkerton, T.F., Lewis, R.V., Huang, J.H. and Dickson, K.L., 1989. Kinetics of chromium transformations in the environment. *The Science of The Total Environment*, 86(1-2): 25-41.
- Schilling, B. and Hammerl, J., 2002. Die Böden Bayerns - Handbuch für die Böden des Keuper-Lias-Landes in Franken. Bayerisches Geologisches Landesamt, München, 45 pp.
- Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde*, 105: 194-202.
- Seaman, J.C., Bertsch, P.M. and Schwallie, L., 1999. In situ Cr(VI) reduction within coarse-textured, oxide-coated soil and aquifer systems using Fe(II) solutions. *Environmental Science & Technology*, 33(6): 938-944.
- Sharpley, A.N., 1983. Effect of Soil Properties on the Kinetics of Phosphorus Desorption. *Soil Science Society of America Journal*, 47: 462-467.
- Sparks, D.L., 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego, 352 pp.
- Sposito, G., 1996. *The Environmental Chemistry of Aluminum*. CRC Press - Lewis Publishers, Boca Raton, 464 pp.
- Su, C.M. and Harsh, J.B., 1996. Alteration of imogolite, allophane, and acidic soil clays by chemical extractants. *Soil Science Society of America Journal*, 60(1): 77-85.
- Toor, G.S. and Bahl, G.S., 1999. Kinetics of phosphate desorption from different soils as influenced by application of poultry manure and fertilizer phosphorus and its uptake by soybean. *Biore-source Technology*, 69(2): 117-121.
- U.S. EPA, 2002. *Manufacturers to Use New Wood Preservatives, Replacing Most Residential Uses of CCA*. Published February 12, 2002.
http://www.epa.gov/pesticides/factsheets/chemicals/cca_transition.htm.
- VADEQ, 2004. *Rentokil (Virginia Wood Preserving)*, Henrico County, Virginia. Published <http://www.deq.virginia.gov/waste/pdf/superfund/ren.pdf>.
- Wasay, S.A., Parker, W., Van Geel, P.J., Barrington, S. and Tokunaga, S., 2000. Arsenic pollution of a loam soil: Retention form and decontamination. *Journal of Soil Contamination*, 9(1): 51-64.
- Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C. and Davis, J.A., 1993. Surface-Chemistry of Ferrihydrite .1. Exafs Studies of the Geometry of Coprecipitated and Adsorbed Arsenate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 57(10): 2251-2269.
- Williams, L.E., Barnett, M.O., Kramer, T.A. and Melville, J.G., 2003. Adsorption and transport of arsenic(V) in experimental subsurface systems. *Journal of Environmental Quality*, 32(3): 841-850.
- Wittbrodt, P.R. and Palmer, C.D., 1997. Reduction of Cr(VI) by soil humic acids. *European Journal of Soil Science*, 48(1): 151-162.
- Zeng, L., Li, X.M. and Liu, J.D., 2004. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. *Water Research*, 38(5): 1318-1326.
- Zhao, H.S. and Stanforth, R., 2001. Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite. *Environmental Science & Technology*, 35(24): 4753-4757.
- Zysset, M., Blaser, P., Luster, J. and Gehring, A.U., 1999. Aluminum solubility control in different horizons of a Podzol. *Soil Science Society of America Journal*, 63(5): 1106-1115.

C Investigation of Chromium Leaching from *in-situ* and Packed Soil Columns using Flow Interruption

Luisa Hopp ^{a*} and Wolfgang Durner ^b

^a Department of Hydrology, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

^b Department of Soil Science and Soil Physics, Institute of Geoecology, Technical University of Braunschweig, Langer Kamp 19c, 38106 Braunschweig, Germany

In Preparation

Abstract

Understanding subsurface transport processes of contaminants at a specific site is a major component of a groundwater risk assessment. Our objective was to characterise the leaching behaviour of chromium in a soil that was contaminated by Cr-containing wood preservatives. Two subsoil layers that differed considerably in total Cr concentrations (layer H4: 168 mg kg⁻¹, H6: 9 mg kg⁻¹) were sampled. Soil columns obtained *in-situ* as well as columns packed with homogenised soil material were percolated in a simple experimental setup involving the imposition of a flow interruption. Tracer breakthrough data suggested that nonequilibrium conditions could mainly be ascribed to rate-limited interactions between Cr and soil adsorbents. Maximum Cr concentrations in both layers ranged between 180 and 708 µg L⁻¹ and always occurred in initial percolates. Further leaching of Cr was characterised by a decline of concentrations which was more pronounced in layer H6 compared to H4. Following this decline, solute masses leached from H4 columns were larger than those leached from H6 columns. The flow interruption resulted in discernible concentration increases of Cr in all soil columns, thus indicating nonequilibrium conditions during the percolation. Effluent concentrations, however, did not rise to the initially observed level. Complementary batch tests (elution with water and saturated soil paste) also yielded high Cr concentration in both layers investigated but did not reveal that high Cr concentrations in layer H6 are most likely a short-time phenomenon. Relating solute masses released in column experiments as well as in batch tests to total Cr concentrations (also referred to as “mobility”) showed that the mobility in layer H6 was distinctly higher than in H4. Although *in-situ* columns were highly variable in terms of maximum concentrations and solute masses leached, the columns packed with homogenised soil material adequately represented the mean leaching behaviour of Cr observed in the *in-situ* columns. Leaching curves from packed columns could well be reproduced. Due to the simple experimental setup, this column test is suitable for routine application.

Keywords: column test, flow interruption, chromium, wood preserving site

* Corresponding author

Introduction

There is still a lack of validated methods to perform a groundwater risk assessment at contaminated sites. In order to decide on remedial actions, decision makers need to have an idea about the threats that soil contaminations in the unsaturated zone pose to the quality of groundwater. Different approaches exist to tackle this problem. The mobility of contaminants might be investigated by *in-situ* sampling of soil solution or by laboratory experiments with soil material. Laboratory experiments include determination of total solid phase concentration and of leachability in batch and column tests. Numerical transport models or direct sampling of groundwater can indicate the threat existing for the groundwater.

Conventional batch leaching tests have the major disadvantage that they are performed under conditions atypical for the unsaturated soil zone in terms of solid/solution-ratio and access to surfaces of soil adsorbents. Thus, the interpretation of test results proves to be difficult. Column experiments simulate the flow through a porous medium and provide information on the release behaviour of pollutants into a percolating liquid phase. In order to obtain informative data, column tests should always include the application of a nonreactive tracer. The breakthrough data of the tracer permits the detection of physical heterogeneity, i.e. a distinct deviation from convective flow inducing a dispersion of solute fronts. If the tracer data indicate the dominance of a convective flow regime, nonideal leaching of the investigated solute can be ascribed to local-scale nonequilibrium processes. These processes comprise chemical nonequilibrium, which refers to the kinetics of chemical sorption reactions and molecular processes, and local physical nonequilibrium, which describes time-dependent transport phenomena on small scale, e.g. film and particle diffusion and diffusive mass-transfer between domains of variable flow velocities (Brusseau et al., 1989). These different kinetic phenomena on the local scale cannot be distinguished based on analysis of tracer breakthrough curves. The incorporation of a flow interruption and the response of effluent concentrations of the tracer as well as of the solutes of interest after the flow has been resumed can help identify local-scale nonequilibrium conditions (Brusseau et al., 1989 and 1997; Johnson et al., 2003; Reedy et al., 1996).

Most studies of transport behaviour of reactive solutes in columns, whether undisturbed or homogenised systems, have been performed with uncontaminated soils and porous media, respectively, with reactive solutes being added to the system (e.g. Camobreco et al., 1996; Jardine et al., 1999; Darland and Inskeep, 1997; Bajracharya et al., 1996; Kelsey and Alexander, 1995; Ma and Selim, 1996; Pang et al., 2002). With this approach one can investigate adsorption as well as desorption. The initial amount of solute added to the system is known. In contrast, studying the leaching of solutes from contaminated soil material that has undergone a pedogenesis involves some uncertainties. The “mobilisable” solute mass is not known a priori and can only be assessed from determination of solid phase concentrations or specific extraction methods. Solutes, for example, can be bound by adsorptive interactions or be present in solid phases. The direct mechanism of release, i.e. desorption or dissolution, cannot exclusively be distinguished in column experiments without additional investigations. In the case of a groundwater risk assessment, which focuses primarily on the evaluation of the effective release behaviour, column experiments can nevertheless prove useful.

Existing standardised column test procedures (e.g. LUA NRW, 2000; BUWAL, 2000; NEN 7343, 1995) are in most cases characterised by the saturated percolation of columns filled with homogenised soil material from bottom to top with an enforced flow rate. Thus, they do not allow for hydraulic conditions in the vadose zone. Furthermore, previous studies have shown that leaching of heavy met-

als may differ between undisturbed and homogenised soil columns (Camobreco et al., 1996). A review of the literature reveals that only few studies that focused on the leaching of reactive solutes from contaminated soil material have systematically compared results obtained for undisturbed columns to those obtained for homogeneously packed systems comprised of the same porous media (e.g. Schmidt and Kaltschmidt, 1998). None was found considering multiple replicates of each type.

The objective of this study was therefore to test a simply designed column experiment for characterisation of the mobility of heavy metals in contaminated soils, thereby focusing on following aspects: the explanatory power compared to conventional batch tests and the possibility of routine application. Features of the experimental design were the percolation from top to bottom under unsaturated conditions, the sampling of the leachate in high temporal resolution, and the incorporation of a flow interruption in order to identify nonequilibrium conditions. Leaching behaviour of columns obtained *in-situ* as well as of columns packed in the laboratory with homogenised soil material was compared. The column experiment was tested with soil material from two layers of an industrial site contaminated by Cr-containing wood preservatives (CCA, chromated copper arsenate). Previous investigations at the same site had shown that the two layers differed in solid phase concentrations as well as in binding mechanisms of Cr (Hopp et al.).

Materials and Methods

Site Description

Soil samples were taken on a former drip pad of a wood preserving plant in central Bavaria, Germany, where freshly impregnated wood had been stored for fixation. The drip pad (6.9 ha) was in use from 1920 until 1994. The main wood preservatives applied were chromium salts (e.g., chromated copper arsenate CCA) and creosote distillates. Contamination of the soil resulted from dripping from freshly impregnated wood. The detection of high chromate concentrations in the groundwater at the study site during the operation period illustrated the potential for groundwater contamination at this site.

The soil at the experimental site had developed over a 20-30 m deep dune sand. In this region the dominant soil types are Dystric Cambisols and Podzols. The soil profile at the drip pad was a Podzol, superimposed by the entry of creosote. The profile was divided into seven layers. The upper centimetres of the profile had a dark colouring and contained tar crusts and tar lumps. Between 30 and 65 cm, which corresponded to the Bs horizon, the soil exhibited a strong redbrown colouring with crust-like, indurated formations. Below 110 cm the transition to the original sandy material (C horizon) was complete. The drip pad was free of vegetation.

The soil texture was middle to coarse sand. The fraction of silt and clay was below 1%. Bulk densities increased with depth and ranged between 1.5 g cm^{-3} and 1.7 g cm^{-3} . Soil pH-values were moderately acid and did not show any trend with depth.

Experimental Section

Soil Sampling

An experimental plot with the dimensions 2.8 by 4.0 m² was divided into a grid consisting of 20 component areas that were labelled as denoted in Figure 1. For the experiments described in this study, soil material from the layers H4 (30-65 cm) and H6 (110-160 cm) was used. The soil was sampled in three different manners: (1) A composite sample of one layer was obtained by sampling each of the 20 areas and thoroughly homogenising the soil material in a container. (2) In addition, five areas per layer were randomly selected and soil material was taken from each in order to evaluate

layer were randomly selected and soil material was taken from each in order to evaluate spatial heterogeneity of total Cr concentrations in the solid matrix (“random samples”). (3) Soil columns were obtained by randomly selecting a partial area and pushing a PVC-column (length 30 cm, cross-sectional area 109.4 cm², volume 3281 cm³) into the soil. Per layer, five to six columns were collected. The applied technique failed to provide completely undisturbed soil columns. In the following text, these columns are referred to as “*in-situ* columns”. After sampling of one layer, the soil was removed and the next layer was sampled in the same manner. Soil samples and columns were stored in sealed plastic containers at 4°C until further usage.

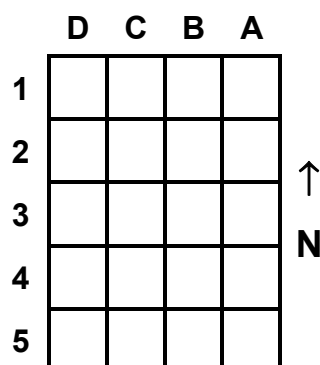


Fig. 1. Grid on the experimental plot with labelling of partial areas.

Determination of Total Concentrations

Total concentrations of Cr in the solid matrix were determined in homogenised samples of one layer as well as in the five random samples per layer by aqua regia digestion, according to DIN EN 13346 (2001). Concentrations of chromium were analysed by inductively coupled plasma emission spectroscopy (Integra XMP, GBC Scientific Instruments, Australia).

Column Tests

Leaching experiments were conducted with *in-situ* columns as well as with columns, packed manually in the laboratory with field-moist material of the corresponding homogenised samples. Per layer, three columns were prepared (referred to as “packed columns”). Table 1 lists the soil columns that were used in the experiments.

Table 1. *In-situ* columns and packed columns that were used for leaching experiments.

Layer	H4		H6	
Depth [cm]	30 - 65		110 - 160	
Type	<i>in-situ</i>	packed	<i>in-situ</i>	packed
Label	4A5	4GP1	6A4	6GP1
	4B2	4GP2	6B3	6GP2
	4B3	4GP3	6B5	6GP3
	4D2		6C2	
	4D4		6C4	
			6D2	

For the leaching test, the columns were prepared by removing the uppermost two to three centimetres

of soil and levelling the surface. The columns were fixed in a holder, consisting of a polyethylene (PE) ring and an inserted PE sieve disc (mesh size 2 mm). A paper filter (Schleicher & Schuell Blue Ribbon ashless) was placed between column and sieve disc. A funnel attached beneath the holder facilitated the collection of the percolate. A second paper filter was placed on the soil surface and covered with coarse filter sand in order to restrict the inflow and achieve a uniform infiltration. The supply of percolation fluid was accomplished with a Mariott bottle. The bottle's outflow tube was adjusted directly above the surface of the soil column. A 2mM KNO_3 solution and a 2mM KCl solution, respectively, were used as percolation fluid (pH 5.4, electrical conductivity approx. $300 \mu\text{S cm}^{-1}$). In a first step, the column was saturated from the top with the KNO_3 solution until it began to drip at the bottom of the column. This initial percolate was collected. The supply was interrupted, thus allowing the solution in the column to equilibrate. After five days, the percolation experiment was started. The infiltration adjusted itself to the rate of infiltration capacity (ponding < 1cm). Consequently, the flow velocity was not fixed, being different between individual soil columns. The lower boundary condition was characterised by free drainage. The initial water content ranged from 7 % to 13 % and increased owing to the manual saturation to 23-26 %. The 2mM KNO_3 percolation fluid was replaced by the 2mM KCl solution after percolation of approx. 9 cm percolation height (referring to the cross-sectional area of the column) without interrupting the flow in order to follow the breakthrough of the chloride tracer. After the percolation of altogether 25 to 30 cm fluid, the flow was interrupted for five days and then resumed with the same percolation fluid. A total of 40 to 60 cm of percolate was intercepted. The duration of five days was chosen in order to provide sufficient time for equilibration and to enable the performance of the entire test procedure within two weeks. Figure 2 depicts a scheme of the test procedure.

The entire percolate was collected in PE bottles in approximately 100 ml fractions during the first half of the leaching test, with fractions becoming larger towards the end of the second half. Times when bottles were changed were noted and pH values, electrical conductivity, and chloride were immediately measured in the percolates with conventional electrodes. The percolates were membrane filtered ($0.45 \mu\text{m}$ cellulose acetate), acidified with 1 Vol.% HNO_3 and stored at 4°C . Analysis of Cr concentrations in the percolates was performed with graphite furnace - atomic absorption spectroscopy (ZEEnit60, Analytik Jena, Germany). No chemical speciation was carried out.

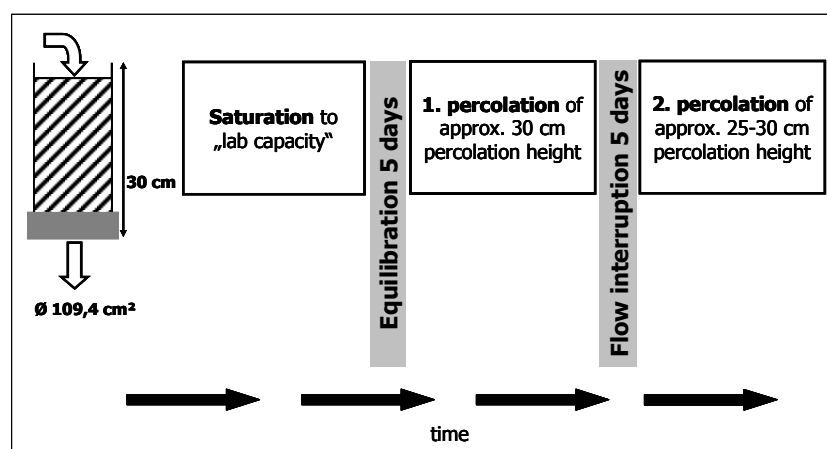


Fig. 2. Flowchart of the percolation experiment.

The soil columns were weighed before the experiment, after the saturation and at the end of the leaching test. After the experiment, the columns were emptied and the soil was dried (16 hours at 105°C).

Bulk density and total pore volume were calculated. For plotting of leaching curves, the “effective” pore volume was used that referred to the volume of water in the soil during the percolation. Since the columns were not operated at full saturation, total pore volume and “effective” pore volume were not identical. As Table 2 shows, bulk densities achieved in the manually filled columns in the laboratory were lower than bulk densities measured in the *in-situ* columns.

Table 2. Mean bulk densities (d_B), calculated effective pore volumes (PV_{eff}) and flux during experiment.

	Type	d_B [g cm ⁻³]		PV_{eff} [cm ³]		Flux [cm h ⁻¹]	
		mean	cv	mean	cv	mean	cv
H4	<i>in-situ</i>	1.68	4%	760	29%	15	19
30-65 cm	packed	1.54	2%	809	5%	7	14
H6	<i>in-situ</i>	1.74	4%	625	24%	10	32
110-160 cm	packed	1.63	1%	796	5%	10	5

Experimental data were analysed by plotting concentrations versus pore volume. Leaching curves were compared among the layers and between *in-situ* columns and lab columns. Parameter estimation of the dispersivities based on the tracer breakthrough data was accomplished by using the CXTFIT code (Toride et al., 1995).

Standardised Batch Experiments

In order to compare this simply designed column experiment to batch tests, two standardised batch tests were carried out that are commonly used in Germany for the evaluation of mobility of metals at contaminated sites: the 24 hour-elution with distilled water and a soil-solution-ratio of 1:10 on an end-over-end shaker, according to the German norm procedure DIN 38414-S4 (1984), and the saturated soil paste with 48 hour equilibration time, based on the guidelines of the German Soil Protection Ordinance (BBodSchV, 1999). The homogenised samples of the two layers were used. Tests were performed in three replicates. Cr in the membrane-filtered (0.45 µm) extracts was analysed using GF-AAS.

The Method of Flow Interruption

Although the basic concept of flow interruption had been implemented in some investigations of sorption mechanisms in soils before (e.g. Murali and Aylmore, 1980), Brusseau et al. (1989) were the first to provide a theoretical background of the concept and a detailed discussion of its use for the distinction of nonequilibrium processes associated with solute transport in porous media. Nonideal sorptive behaviour, viz. behaviour that does not obey the assumption of instantaneous local equilibrium (LEA), can be caused by nonequilibrium processes. These mechanisms cannot readily be discerned when analysing BTC data of column experiments. The method of flow interruption has the potential to elucidate processes inducing nonequilibrium. Sorption-related nonequilibrium includes physical nonequilibrium, rate-limited chemical reactions and intra-particle diffusion (e.g. within sorbent organic matter). When sorption nonequilibrium exists, flow interruption during the elution of a solute will cause an increase of effluent solute concentrations, because the release of solute continues to proceed during the flow interruption. The magnitude of the concentration change is correlated to the kinetics of the transfer processes that aim to re-establish a new equilibrium. Thus, it is influenced, for example, by the interrupt duration and the flow velocities (Reedy et al., 1996). A breakthrough curve of a nonreactive tracer in a homogeneous porous medium should not be influenced by a flow interrup-

tion, provided that longitudinal diffusion within the column is minimised. This may also apply to heterogeneous media. Physical heterogeneity relates to spatially variable advective velocities. As long as the entire fluid is participating significantly in flow, flow interruption should have little, if any, discernible effect on solute breakthrough. If the differences between velocities become larger, regions with very low flow or even no-flow exist. Rate-limited diffusive mass transfer between the mobile and immobile domains occurs. This phenomenon is termed “physical nonequilibrium”. Physical heterogeneity and physical nonequilibrium describe the same basic concept; they only differ in the magnitude of stagnant fluid (Brusseau et al., 1997). In systems dominated by physical nonequilibrium, flow interruption will influence transport. If the concentrations of a nonreactive tracer do not respond to the flow interruption, physical nonequilibrium is presumed to be absent. A concentration perturbation of the solute of interest following the flow interruption signifies that the nonideal behaviour is related to rate-limited interactions between solute and adsorbent surfaces. In the absence of significant amounts of organic matter as adsorbent, intra-particle diffusion may be neglected. The timing of the flow interruption is crucial to detect discernible concentration changes. In the case of an elution of the solute of interest, the flow interruption should be imposed in the lower range of relative concentrations in order to minimise longitudinal diffusive flux due to intra-column concentration gradients. Thus, the magnitude of the concentration perturbations is maximised (Brusseau et al., 1989). Besides identifying nonequilibrium conditions, the information provided by the flow interruption confines the number of potential sets of parameter values which adequately describe the experimental data. Thus, uniqueness problems of inversely modelled solutions can substantially be minimised (Reedy et al., 1996; Wehrer and Totsche, 2003).

The method of flow interruption has been applied in various studies. Reedy et al. (1996) used the flow interruption technique to successfully quantify diffusive mass transfer coefficients in naturally heterogeneous subsurface material. Kookana et al. (1994) applied flow interruption to investigate Cd transport in packed soil columns. Ma and Selim (1997) incorporated flow interruption for evaluating nonequilibrium models for predicting atrazine transport in uniformly packed soil columns. Johnson et al. (2003) imposed flow interruption on undisturbed and on homogeneously packed soil columns to evaluate the effects of various nonequilibrium processes on contaminant transport.

Results

Total Concentrations

Table 3 lists total Cr concentrations in the solid matrix of the two investigated layers. Concentrations in H4 were much higher than in H6. The small coefficients of variation (cv) of total contents measured in the homogenised samples indicate a successful homogenisation of the soil material. In contrast, the analysis of total chromium in the random samples revealed a pronounced spatial variability of Cr distribution, in particular in layer H4.

Table 3. Total concentrations of Cr in the solid phase. Homogenised samples: $n = 3$, random samples: minimum and maximum values are given, $n = 5$.

Layer	Depth	Homogenised sample			Random samples	
		Soil pH CaCl_2	[mg kg ⁻¹]	cv [%]	[mg kg ⁻¹]	cv [%]
H4	30-65	5.1	168	3	74 - 602	87
H6	110-160	5.8	9	5	7 - 12	20

Column Tests

Hydrochemical parameters and tracer data

pH-values in the percolates ranged between 5 and 6.5 with pH with a temporal variability of less than 0.5 pH-unit. No consistent correlation with Cr concentrations was detected. Electrical conductivities were approximately 300 $\mu\text{S cm}^{-1}$, being equal to the EC of the percolation fluids. Initial EC were found to vary from 178 to 444 $\mu\text{S cm}^{-1}$, thus representing the composition of the residual moisture in the soil columns and homogenised samples, respectively. In some columns, a short-time rise was observed following the flow interruption.

Dispersivities determined from tracer breakthrough data of *in-situ* columns indicated the presence of core-scale physical heterogeneity to some extent (Table 4). Dispersivities of columns filled with homogenised soil material suggested that uniform packing was achieved with dispersivities less than $\lambda = 1$ cm. Tracer concentrations did not respond to the flow interruption. Thus, a major influence by physical nonequilibrium was presumed to be absent (Brusseau et al., 1989).

Table 4. Range and mean of dispersivities of *in-situ* and packed columns as determined from chloride breakthrough curves.

Layer	Depth	<i>In-situ</i> columns			Packed columns		
		range	mean	cv	range	mean	cv
	[cm]	[cm]		%	[cm]		%
H4	30-65	1.7 – 5.2	2.8	51	0.2 – 1	0.6	70
H6	110-160	0.7 – 5.4	2.7	63	0.2 – 0.9	0.5	61

Chromium Leaching Curves

Figure 3 displays the Cr leaching curve of column 6A4 from layer H6, which shows the typical basic leaching behaviour of Cr found in this study. Concentrations were high at the beginning of the experiment and strongly declined within two to three pore volumes to a more or less constant level. After the flow interruption, an increase in Cr concentrations was observed but not to the initial level. Again, they decreased to a quasi-constant level within two pore volumes. Important characteristics of the leaching curves were therefore initial concentrations, the concentration level before the flow interruption, and the extent of the increase in concentration after the flow interruption of five days.

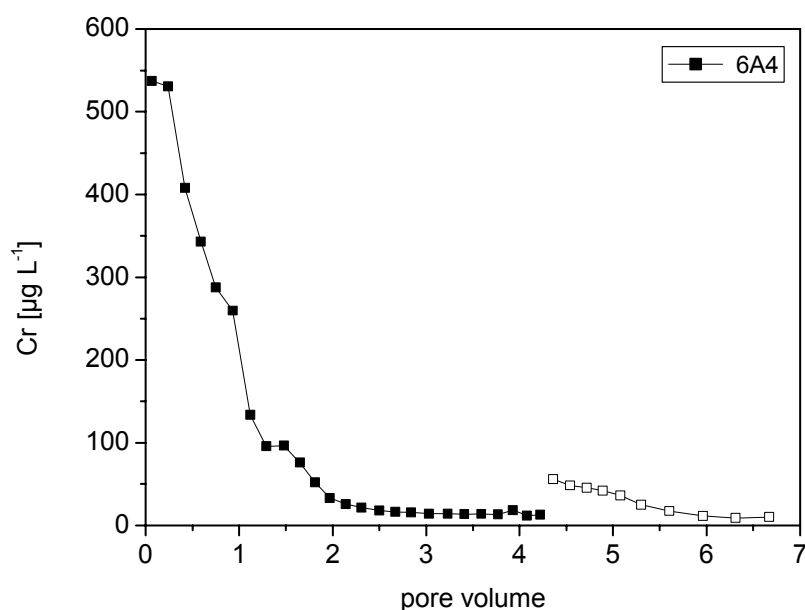


Fig. 3. Exemplary leaching curve (in-situ column 6A4). Hollow symbols mark the leaching period after the five day flow interruption.

Due to the different effective pore volumes that were calculated for all percolated soil columns, the flow interruption took place after the percolation of approx. four to six pore volumes in most cases (Fig. 4). High concentrations of about 500-800 $\mu\text{g L}^{-1}$ were reached in both layers. Variability between *in-situ* columns of one layer was high whereas the packed columns that could be regarded as replicates matched quite well. The most pronounced differences in concentrations were observed at the beginning of the leaching experiment. The maximum concentrations always occurred within the first percolated pore volume. The range between maximum and “constant level” concentrations spanned approximately one order of magnitude in columns of layer H4 and approximately two orders of magnitude in H6. Concentrations during the period of constant level were below 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ for H4 and below 6 $\mu\text{g L}^{-1}$ in H6. The response to the flow interruption was an increase in Cr concentrations within the first pore volume after the break as compared to the concentrations directly before it.

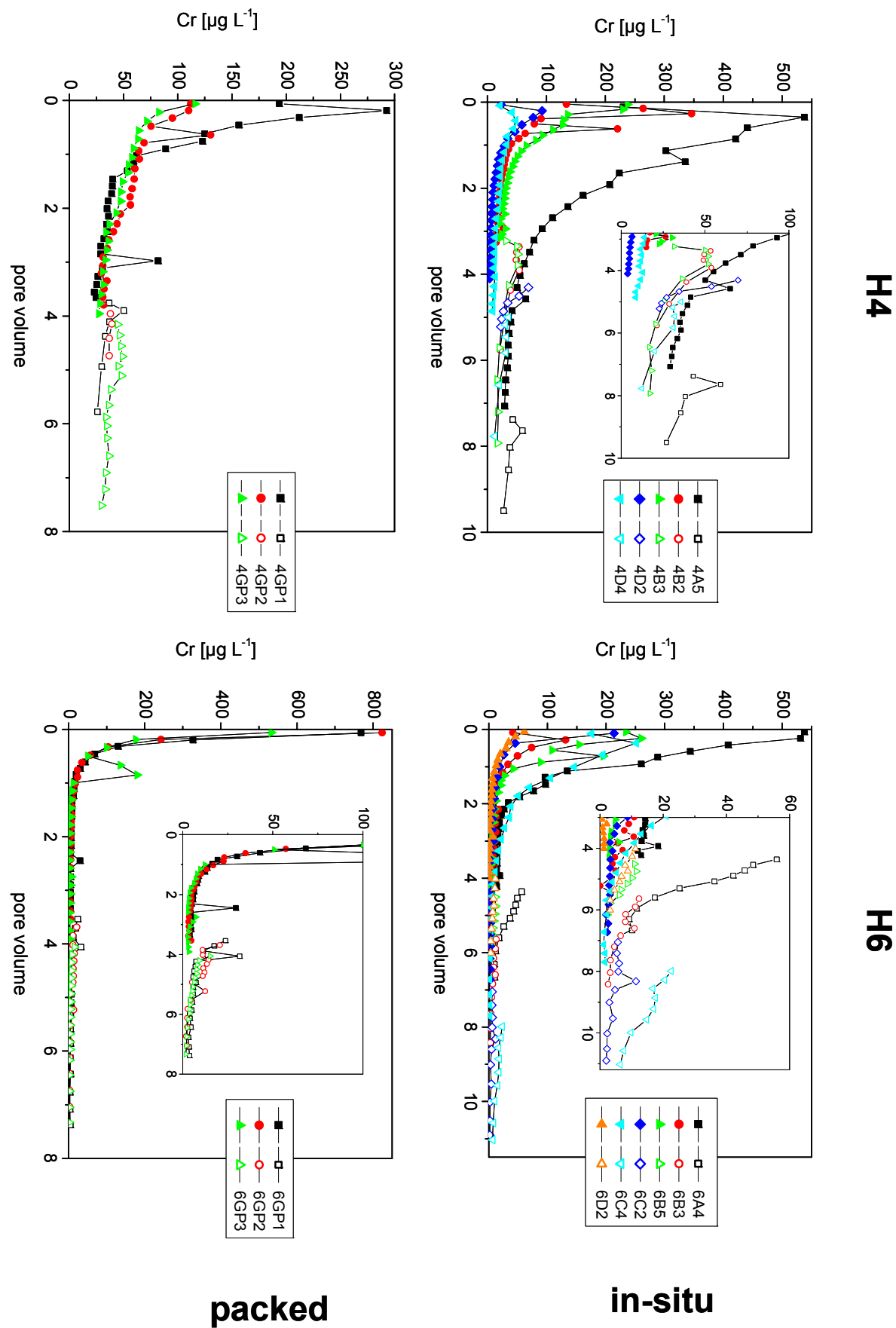


Fig. 4. Chromium leaching curves for columns from layer H4 (left) and H6 (right). Top row displays in-situ columns, bottom row packed columns. Hollow symbols mark the leaching period after the five day flow interruption. Insets highlight concentrations after the flow interruption. Note different scales.

Standardised Batch Experiments

The saturated soil paste (SSP) yielded considerably higher concentrations than the elution with water (S4) in both layers (Fig. 5). The elution with water mobilised lower Cr concentrations in H6 than in H4 whereas mobilised Cr concentrations in the SSP extract were higher in H6 than in H4.

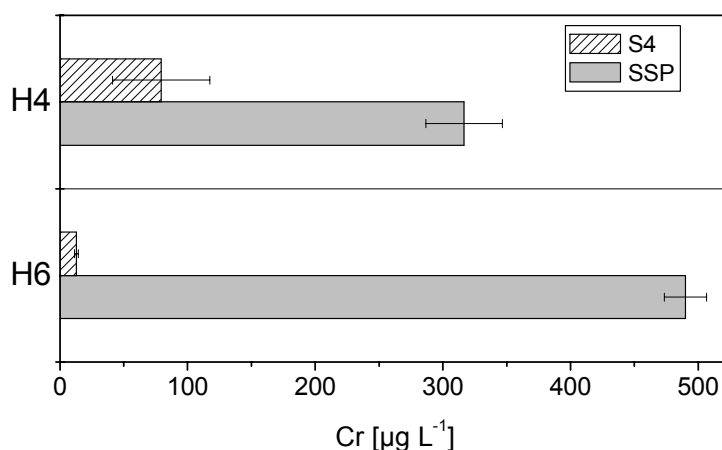


Fig. 5: Cr concentrations, mobilised in the 24 h-elution with water (S4) and in the 48 h-elution in the saturated soil paste (SSP). Error bars indicate standard deviations of three replicates.

Discussion

Statistical Characteristics

In order to condense the information provided by the column tests and to facilitate the comparison and interpretation of the leaching curves, the following statistical characteristics are used:

- (1) Magnitude of concentration changes after resumption of the flow, as compared to effluent concentrations directly before the flow interruption (Table 5);
- (2) Maximum concentrations: Table 6 shows the range and variance of the maximum concentrations occurring in the leaching experiment;
- (3) Cumulative leached amounts of Cr calculated for (a) the first pore volume (1. PV) which includes the high concentrations at the beginning of the experiment, (b) the third pore volume (3. PV) that represents the state of more or less constant concentrations, and (c) the first pore volume after the flow interruption (1. PV_{FI}), describing the response to the flow interruption (Table 7 and 8).

Table 5. Observed concentration change during flow interruption in in-situ and packed columns. Concentration after flow interruption normalised with concentration directly before it (i.e. concentration change of 1: concentrations remained unaffected by interrupt, > 1: concentration increase).

Layer	Depth [cm]	In-situ columns			Packed columns		
		range	mean	cv%	range	mean	cv%
H4	30-65	1.4 - 18	5.8	123	1.2 - 1.6	1.5	16
H6	110-160	2.5 - 14	5.4	83	4.5 - 6.1	5.1	19

Table 6. Range and variance of maximum Cr concentrations in the leaching experiments.

Layer	Depth	<i>In-situ</i> columns			Packed columns		
		range	mean	cv	range	mean	cv
	[cm]	[$\mu\text{g L}^{-1}$]		%	[$\mu\text{g L}^{-1}$]		%
H4	30-65	48 - 537	252	79	116 - 293	180	55
H6	110-160	61 - 537	242	68	533 - 823	708	22

Table 7. Cr amounts that were leached within the first (1.PV) and the third pore volume (3.PV) in the first half of the percolation procedure and within the first pore volume after the flow interruption (1.PV_{FI}) in layer H4 columns.

H4	<i>In-situ</i> columns			Packed columns		
	range	mean	cv	range	mean	cv
	[μg]		%	[μg]		%
1. PV	24 - 182	105	65	58 - 141	91	49
3. PV	6.5 - 58	24	85	29 - 32	31	5
1. PV _{FI}	20 - 48	33	38	30 - 36	32	11

Table 8. Cr amounts that were leached within the first (1.PV) and the third pore volume (3.PV) in the first half of the percolation procedure and within the first pore volume after the flow interruption (1.PV_{FI}) in layer H6 columns.

H6	<i>In-situ</i> columns			Packed columns		
	range	mean	cv	range	mean	cv
	[μg]		%	[μg]		%
1. PV	25 - 301	101	104	135 - 139	138	2
3. PV	2.7 - 15	8	66	3.2 - 6.4	4.4	40
1. PV _{FI}	2.7 - 33	11	103	7.3 - 13	10	27

Systematic Differences between Layers – Consequences for Mobility Assessment

In a dye tracer study we could show that the site is subject to distinct preferential water flow to a depth of at least 200 cm that is induced by a water-repellent surface soil (Hopp et al., submitted). The preferential transport regime resulted in a spatially highly variable distribution of contaminants. This variability is reflected by the high variability in concentrations leached from the *in-situ* columns which made a comparison of the layers regarding mobility difficult.

First, we compare the *in-situ* soil columns. Despite pronounced differences in total chromium concentrations, maximum Cr concentrations and initial solute masses leached in layers H4 and H6 are similar (Table 6-8). If the ratio of leached solute mass to total solid phase concentration is defined as “mobility”, these observations imply a higher mobility of Cr in layer H6. With percolation proceeding, however, absolute solute masses released as a function of time (dimensionless as pore volume) are dis-

tinctly higher in H4 than in H6.

An increase in effluent concentrations upon the flow interruption was observed for all soil columns (Table 5). Since tracer data signify the absence of physical nonequilibrium, the increase has to be ascribed to either chemical nonequilibrium or physical heterogeneity. The latter should have only minor effects on concentrations after the flow interruption (Brusseau et al., 1997). Longitudinal diffusion was presumably insignificant at the stage of flow interruption. Thus, it was assumed that the observed nonequilibrium was mainly associated with rate-limited interactions between chromium and soil adsorbents. The mean increase was very similar in *in-situ* columns of layers H4 and H6 as well as in packed columns of layer H6. In layer H4, however, packed soil columns exhibited a markedly lower concentration change compared to *in-situ* columns. Variations considerably decreased from *in-situ* to packed columns. The magnitude of concentration rises was neither correlated with the effective pore volume, the inversely optimised dispersivity nor with the bulk density. From the correlation analysis it could be inferred that columns having the lowest bulk densities and lowest flux, viz. packed H4 columns (Table 2), also showed low concentration increases (Table 5). This observation could indicate that due to the lower flux, the system was not as far removed from equilibrium; thus, the flow interruption resulted in lower concentration perturbations (Reedy et al., 1996). The higher Cr amounts leached within the third pore volume of the packed H4 columns as compared to the *in-situ* columns support this hypothesis (Table 7). Although both the equilibration time between saturation and first percolation and the flow interruption had the same duration, concentrations after the flow interruption did not reach the initial level but were distinctly lower. Obviously, the composition of the initial percolates was mainly governed by the original residual moisture and previous history of the soil samples, i.e. the water content at the time of sampling and the length of storage time. This correlation was also indicated by the deviant behaviour of electrical conductivities in initial percolates. Assuming that initial concentrations represented a near-equilibrium state as could be expected owing to the storage time of several weeks to months prior to the experiments, five days were much too short to reach equilibrium. The duration of five days sufficed, however, to demonstrate that there was no equilibrium between solid and liquid phase existent in both layers during the percolation.

The examination of the packed columns yields slightly different results. Maximum concentrations of Cr are considerably higher in layer H6 than in H4. This result was not so much reflected in leached Cr amounts within the first pore volume, because the high initial concentrations were followed by a steep decline of concentrations in packed columns of H6 (Fig. 4). In the further course of the percolation experiment, Cr leaching became lower in H6 columns as compared to layer H4, thus confirming the results of the *in-situ* columns. The differences in concentration changes are discussed above.

The comparison of the *in-situ* columns as well as of the columns packed with homogenised soil material leads to a similar assessment of the leachability of Cr. High concentrations of Cr are found in both layers, but the decline of effluent concentrations in the course of the percolation is stronger in layer H6. In both layers, solute transport is influenced by the flow interruption. The mobility of Cr in H6 soil material is markedly higher than in H4. Investigations of the partitioning of Cr to solid phases in the same soil profile had revealed that in layer H4, Cr is likely to predominantly exist as an amorphous solid phase whereas in layer H6, Cr is bound by adsorption (Hopp et al.; Einzelarbeit B). Thus, soluble Cr concentrations in H4 are controlled by a solid phase with a defined solution equilibrium which results – in combination with higher total Cr concentrations – in a steady release on a comparatively higher level. In layer H6, total Cr contents are considerably lower and Cr release is caused by desorption from surface complexes, so time may be a key factor for the resultant aqueous concentrations. It can be assumed that – depending on the contact time between solid and liquid phase – Cr

concentrations in the *in-situ* soil solution may be high to a depth of at least 150 cm. This hypothesis was confirmed in a soil water monitoring study (Hopp et al., submitted). So even without investigating the fractionation of Cr in the soil, the column tests suggest varying binding mechanisms of Cr in the two layers.

Systematic Differences between *in-situ*-Columns and Packed Columns – Consequences for Applicability and Interpretation

Preferably, columns packed with homogenised soil material in the laboratory, should represent mean characteristics of the columns obtained in the field, i.e. packed columns should be representative for *in-situ* conditions. *In-situ* columns that were used in this study were subject to high variability in maximum concentrations and leached Cr amounts. We explain these observations with the strong preferential flow at the study site (Hopp et al., submitted). Whether or not individual *in-situ* columns are taken from a zone where preferential flow paths are existent, will have a considerable impact on the total Cr concentration in the column. In contrast, columns filled with homogenised soil samples exhibited low variability of total Cr concentrations (Table 3).

For layer H4, the agreement between *in-situ* and lab columns in terms of leached amounts of Cr is quite good. With the exception of *in-situ* column 4A5 that was characterised by a pronounced release of Cr (Fig. 4), also maximum concentrations reached a similar level in both treatments. The shapes of the leaching curves for *in-situ* and packed columns are basically similar (Fig. 6).

The agreement between *in-situ* and lab columns from layer H6 is also good if leached Cr amounts within third pore volume and first pore volume after the flow interruption are considered. The most obvious differences occur in maximum concentrations, with packed columns exhibiting distinctly higher Cr concentrations. Also striking was the immediate steep decline of concentrations in the packed columns that was completed within one pore volume (Fig. 6). This observation does not correspond to the assumption of a constant initial concentration within the soil column at the start of the percolation. The *in-situ* columns do not show this strong decrease due to physical heterogeneity being present.

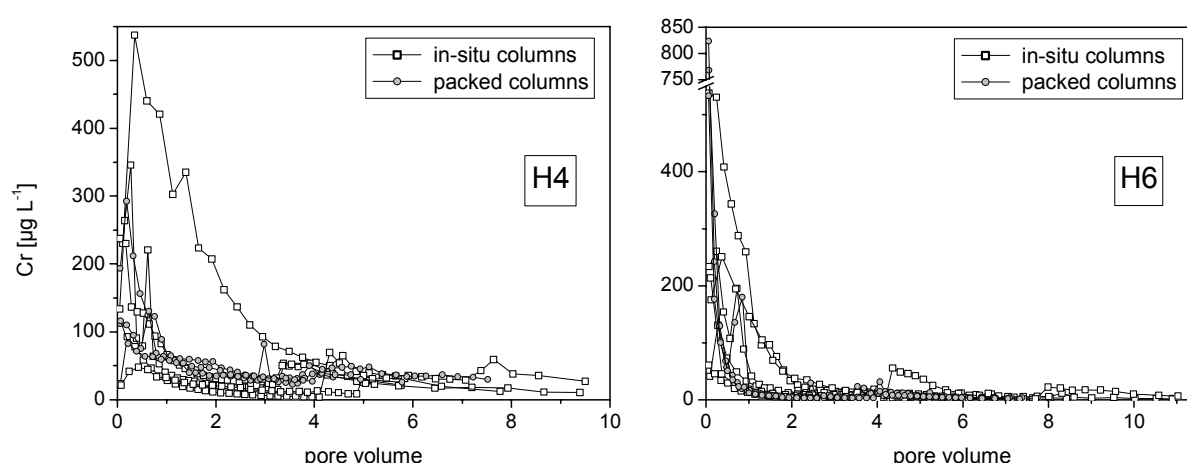


Fig. 6. Comparison of *in-situ* columns and packed columns for layer H4 (left) and H6 (right).

The lower bulk densities of the packed columns affected flux rate and concentration changes during the flow interruption in layer H4, but not in H6. These deviations, however, did not fundamentally modify the leaching behaviour of Cr, for differences in leached Cr amounts between *in-situ* and

packed columns only exist before the flow interruption. The first percolation, before the flow interruption, may be considered a conditioning of the system. After this pre-treatment, amounts of chromium leached from *in-situ* and packed columns, respectively, are very similar (Table 7 and 8). This observation emphasises the specific composition of the first leached pore volume.

The study showed that the column tests with homogenised samples from one layer yielded leaching curves similar in shape and concentration levels. The *in-situ* columns exhibit a high variance in all characteristics considered whereas the variability in packed columns (Table 5–8) is comparatively minor. So we deem this experimental setup suitable to provide representative and reproducible results when using representative homogenised samples. The setup and the operation of the column test were kept simple so that this method is suitable for routine application. The shape of the leaching curves makes clear that by collecting the percolate in lower temporal resolution, high initial concentrations would not be recognised and therefore, important information would be lost.

Comparison with Batch Experiments

The results of the batch tests are first examined on a concentration basis. The SSP yielded high concentrations in both layers with concentrations in H6 even higher than in H4 whereas the elution with water (S4) showed lower Cr concentrations in H6 than in H4. This may appear contradictory at first. Relating eluted Cr amounts to total solid phase concentrations (“mobility”) for both methods reveals, however, that the mobility of Cr is distinctly higher in layer H6 than in H4 and that this is reflected by both methods (Fig. 7). In the case of the elution with water, the mobility increases from layer H4 to H6 by a factor of five. The mobility of Cr in the SSP increases by a factor of 24. These differences in concentrations are due to the varying solid-solution-ratios and soil masses used in the batch tests.

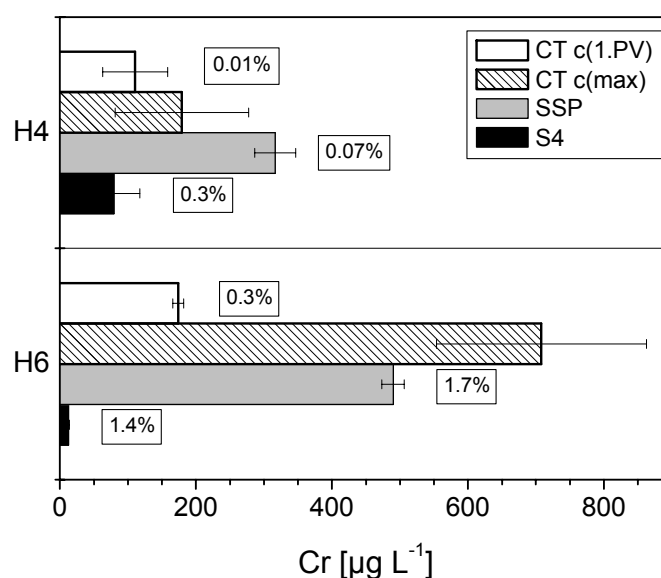


Fig. 7: Comparison of Cr concentrations in column tests (CT c(1.PV): theoretical concentration in first pore volume; CT c(max): mean maximum concentration in the column test) and batch experiments (SSP: saturated soil paste; S4: elution with water). Error bars indicate standard deviation of three replicates. Percent figures denote mobility defined as ratio of solute mass leached to total Cr concentration.

The concentration results from the batch tests were compared with mean maximum Cr concentrations of the leaching test (Table 6) and with the mean concentration that would have been measured, had the first pore volume leached from a column been combined in one vessel. Only the packed columns

were used for the comparison. The reference values were chosen from the first half of the percolation because the column experiments as well as the batch tests were performed with field-moist soil material. The higher mobility of Cr in layer H6 as indicated by the batch tests is confirmed in the column experiments (Fig. 7).

It appears that the concentrations provided by the SSP may be an indicator for maximum concentrations occurring in the column test (Fig. 7). The column test and the SSP have a similar concept: a soil sample is saturated to a certain extent, and after an equilibration period, solid and liquid phase are separated by either centrifugation or percolation. The advantage over batch experiments is the possibility to follow the time-dependent leaching of a contaminant which contains valuable information on the release behaviour into a percolating liquid phase. The SSP alone, for example, would not have revealed that high Cr concentrations in layer H6 are most likely a short-time phenomenon only occurring after prolonged periods of stagnant soil water.

Conclusions

By means of a very simple column experiment it was possible to characterise the mobility of chromium in a soil contaminated by Cr-containing wood preservatives. The major advantage of column experiments over batch tests is that the release of a contaminant into a percolating liquid phase can be evaluated. The column tests highlighted the potential for high Cr concentrations in both layers as did the batch experiments, but also suggested varying partitioning of Cr to the solid phase in the two layers. The incorporation of a flow interruption into the leaching procedure and the comparison with initial concentrations suggested that the equilibration time for Cr in this soil was in the scale of weeks to months. Due to the fact, that the soil exhibits preferential flow and that the location of these flow paths changes depending on infiltration intensity (Hopp et al., submitted), there are soil zones that only seldom conduct water and therefore have long equilibration times. In these cases, high Cr concentrations in the soil solution would be likely.

The study further demonstrated that this design of a column test provides reproducible and representative leaching data when performed with columns, packed in the laboratory with composite soil samples. Thus, the effort of obtaining *in-situ* soil columns can be avoided. The simple operation modus of the soil columns facilitates routine application.

Further research work will focus on the inverse optimisation of transport parameters describing the leaching of Cr from the investigated soil columns. However, there are currently no computer programs available that are suitable for the simulation of this specific experimental setup. Since multiple release processes, which are not yet completely identified, are expected to be relevant for the leaching of chromium, inverse parameter optimisation will most likely prove difficult. This was already indicated by a preliminary modelling study performed by Buczko et al. (2004). Another aspect not yet fully understood is the strong decline of concentrations that was observed within the first pore volume leached. Further investigations will systematically examine the effect of the initial saturation of the columns on the concentration profile within the column.

References

- Bajracharya, K., Tran, Y.T. and Barry, D.A., 1996. Cadmium adsorption at different pore water velocities. *Geoderma*, 73(3-4): 197-216.
- BBodSchV (1999). Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999, BGBl. I S. 1554.
- Brusseau, M.L., Rao, P.S.C., Jessup, R.E. and Davidson, J.M., 1989. Flow interruption: A method for investigating sorption nonequilibrium. *Journal of Contaminant Hydrology*, 4(3): 223-240.
- Brusseau, M.L., Hu, Q. and Srivastava, R., 1997. Using flow interruption to identify factors causing nonideal contaminant transport. *Journal of Contaminant Hydrology*, 24(3-4): 205-219.
- Buczko, U., Hopp, L., Berger, W., Durner, W., Peiffer, S. and Scheithauer, M., 2004. Simulation of chromium transport in the unsaturated zone for predicting contaminant entries into the groundwater. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 167(3): 284-292.
- BUWAL, 2000. Richtlinie für die Durchführung von Eluattests gemäß Altlastenverordnung, Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- Camobreco, V.J., Richards, B.K., Steenhuis, T.S., Peverly, J.H. and McBride, M.B., 1996. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. *Soil Science*, 161(11): 740-750.
- Darland, J.E. and Inskeep, W.P., 1997. Effects of Pore Water Velocity on the Transport of Arsenate. *Environmental Science & Technology*, 31(3): 704-709.
- DIN 38414-S4, 1984. Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN 13346, 2001. Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor - Extraktionsverfahren mit Königswasser. Beuth Verlag, Berlin.
- Hopp, L., Hunkler, C. and Peiffer, S.. Effect of Fe(II) Treatment on Solid Phase Partitioning of Arsenic and Chromium at a Former Wood Preserving Site. Ready for submission.
- Hopp, L., Lipsius, K., Peiffer, S. and Durner, W.. Spatial and Temporal Variability of Arsenic and Chromium in Soil Solution at a Former Wood Preserving Site. *Journal of Contaminant Hydrology*, submitted.
- Jardine, P.M., Fendorf, S.E., Mayes, M.A., Larsen, I.L., Brooks, S.C. and Bailey, W.B., 1999. Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soils. *Environmental Science and Technology*, 33(17): 2939-2944.
- Johnson, G.R., Gupta, K., Putz, D.K., Hu, Q. and Brusseau, M.L., 2003. The effect of local-scale physical heterogeneity and nonlinear, rate-limited sorption/desorption on contaminant transport in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 64(1-2): 35-58.
- Kaltschmidt, T. and Schmidt, J., 1998. Schwermetallaustrag aus Bodensäulen bei ungesättigter und gesättigter Durchströmung. Unveröffentlichter Endbericht, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- Kelsey, J.W. and Alexander, M., 1995. Effect of Flow-Rate and Path-Length on P-Nitrophenol Biodegradation During Transport in Soil. *Soil Science Society of America Journal*, 59(1): 113-117.
- Kookana, R.S., Naidu, R. and Tiller, K.G., 1994. Sorption Nonequilibrium During Cadmium Transport through Soils. *Australian Journal of Soil Research*, 32(4): 635-651.
- LUA NRW, 2000. Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV). Merkblatt 20, Landesumweltamt

- Nordrhein-Westfalen, Essen.
- Ma, L.W. and Selim, H.M., 1996. Solute transport in soils under conditions of variable flow velocities. *Water Resources Research*, 32(11): 3277-3283.
- Ma, L.W. and Selim, H.M., 1997. Evaluation of nonequilibrium models for predicting atrazine transport in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 61(5): 1299-1307.
- Murali, V. and Aylmore, L.A.G., 1980. No-flow equilibration and adsorption dynamics during ionic transport in soils. *Nature*, 283(5746): 467-469.
- NEN 7343, 1995. Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials: Leaching tests - Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test. *Nederlandsches Institut für Normung*, Delft.
- Pang, L.P., Close, M., Schneider, D. and Stanton, G., 2002. Effect of pore-water velocity on chemical nonequilibrium transport of Cd, Zn, and Pb in alluvial gravel columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 57(3-4): 241-258.
- Reedy, O.C., Jardine, P.M., Wilson, G.V. and Selim, H.M., 1996. Quantifying the diffusive mass transfer of nonreactive solutes in columns of fractured saprolite using flow inter-ruption. *Soil Science Society of America Journal*, 60(5): 1376-1384.
- Toride, N., Leij, F.J. and van Genuchten, M. Th., 1993. A comprehensive set of analytical solutions for nonequilibrium solute transport with first-order decay and zero-order production, *Water Resources Research*, 29: 2167-2182.
- Wehrer, M. and Totsche, K.U., 2003. Detection of non-equilibrium contaminant release in soil columns: Delineation of experimental conditions by numerical simulations. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166(4): 475-483.

D Mathematische Beschreibung des Arsen- und Chromaustrags aus Bodensäulen

Luisa Hopp

Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth

Kurzfassung

Das Ziel dieser Studie war, den Austrag von Arsen und Chrom aus gestörten Bodensäulen während der ungesättigten Durchströmung mit empirischen mathematischen Modellen nachzuvollziehen. Die Bodenproben wurden an einem mit Holzschutzmitteln belasteten Standort aus drei verschiedenen Tiefenschichten entnommen, die sich in ihren Gesamtgehalten an Arsen und Chrom unterschieden. Es stellte sich heraus, dass die Freisetzung von Arsen und Chrom grundsätzlich unterschiedlich verlief und daher nicht die gleichen mathematischen Funktionen zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen kumulativer Perkolationshöhe und ausgetragener Stoffmenge gewählt werden konnten. Abgesehen von den ersten 10 cm Perkolationshöhe erfolgte in allen drei untersuchten Bodenschichten über die Versuchsdauer eine konstante Freisetzung von Arsen, die daher mit einem linearen Modell beschrieben werden konnte. Die drei Schichten wiesen unterschiedliche Arsen-Freisetzungsraten auf. Die konstante Mobilisierung von Arsen im Rahmen der Versuchsbedingungen sprach für eine schnelle Freisetzungskinetik von Arsen. Die für Arsen abgeschätzten Verteilungskoeffizienten K_d und Retardationsfaktoren R signalisierten ein mit der Tiefe abnehmendes Rückhaltevermögen der Bodenschichten. Die Freisetzungsraten von Chrom hingegen nahmen mit zunehmender Durchströmung ab. An die Austragskurven konnte gut eine asymptotische Funktion angepasst werden. Die drei untersuchten Schichten unterschieden sich deutlich im Ausmaß der Chromnachlieferung aus der Festphase in die perkolierende Lösung. Die im Experiment mobilisierten Stoffmengen an Arsen und Chrom reflektierten nicht die Verteilung der Gesamtgehalte.

Schlagwörter: Säulenversuch, Arsen, Chrom, Fließunterbrechung

Einleitung

In Säulenversuchen mit belastetem Bodenmaterial war das Auslaugverhalten von Arsen und Chrom untersucht worden (Einzelarbeit C). Die Bodenproben wurden an einem Standort entnommen, der mit Arsen und Chrom aus Holzschutzmitteleintrag belastet war, und entstammten drei verschiedenen Tiefenschichten, die sich deutlich in ihren Gesamtgehalten an As und Cr unterschieden. Das Konzept des Säulenversuchs basierte auf einer möglichst naturnahen Durchströmung der Bodensäule. Die Perkolation erfolgte daher unter ungesättigten Bedingungen mit einer sich frei einstellenden Fließgeschwindigkeit. Die für die Stofffreisetzung verantwortlichen Prozesse konnten nicht vollständig identifiziert werden. Die daraus resultierenden unzureichend definierten Rand- und Anfangsbedingungen erschwerten eine Simulation des Stoffaustrags mit numerischen Transportmodellen. Das Ziel dieser Studie war daher, mit empirischen mathematischen Funktionen die Freisetzung von Arsen und Chrom

zu beschreiben. Die gewählten Funktionen sollten dabei die Ableitung aussagekräftiger Parameter erlauben.

Material und Methoden

Bodenbeschreibung und Probenahme

Das Bodenmaterial wurde an einem Standort entnommen, der durch den jahrzehntelangen Eintrag von Holzschutzmitteln mit Arsen und Chrom belastet war. Der Standort wurde ausführlich bei Hopp und Peiffer (eingereicht) beschrieben. Über das ganze Bodenprofil lag Mittel- bis Grobsand im Einzelkorngefüge vor. Der Anteil der Schluff- und Tonfraktion blieb im gesamten Profil unterhalb von einem Prozent. Die Lagerungsdichten nahmen mit der Tiefe zu und lagen zwischen $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ und $1,7 \text{ g cm}^{-3}$ (Durner et al., 2002). Für die Beprobung wurde ein Messfeld mit der Grundfläche $2,8 \times 4,0 \text{ m}^2$ abgesteckt. Über dieses Messfeld wurde ein 4×5 - Raster (Rasterteilfeld $0,7 \times 0,8 \text{ m}$) gelegt. Mischproben über die gesamte Schicht hinweg wurden gewonnen, indem aus jedem Rasterteilfeld eine bestimmte, immer gleiche Menge Boden in eine Wanne gefüllt und gründlich durchmischt wurde. Nach der Beprobung eines Horizonts wurde der Boden flächig abgetragen und die nächst tiefere Schicht freigelegt. Die Lagerung der Bodenproben aus dem Feld erfolgte in verschlossenen Kunststoffeimern bei einer Kühltemperatur von 4°C . Für die in diesem Artikel beschriebenen Säulenversuche wurde Bodenmaterial aus drei Schichten verwendet: H4 (30-65 cm), H5 (65-110 cm) und H6 (110-160 cm). Die im Königswasseraufschluss (DIN EN 13346, 2001) ermittelten Gesamtgehalte an Arsen und Chrom sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tab. 1: Gesamtgehalte an Arsen und Chrom in den für die Säulenversuche verwendeten Bodenproben (arithmetisches Mittel \pm Standardabweichung).

Schicht	Tiefe	Arsen	Chrom
	[cm]	[mg kg ⁻¹]	
H4	30-65	103 ± 2	168 ± 5
H5	65-110	9 ± 1	23 ± 1
H6	110-160	$5 \pm 0,7$	$9 \pm 0,4$

Säulenversuch

Die Auslaugversuche wurden mit Säulen durchgeführt, die im Labor mit dem feldfeuchten Mischprobenmaterial gepackt wurden. Pro Schicht wurden drei Säulen perkoliert (Tab. 2). Die Säulen bestanden aus PVC mit einem Durchmesser von 11,8 cm und einer Höhe von 30 cm. Das Konzept und der Ablauf des Säulenversuchs wurden im Detail bei Hopp und Durner (in Vorbereitung; Einzelarbeit C) dargestellt. Der Versuch zeichnete sich durch eine ungesättigte, unregelmäßige Durchströmung der Bodensäulen von oben nach unten und durch den Einbau einer Fließunterbrechung von fünf Tagen aus. Als Perkolutionslösung wurde eine $0,002\text{M}$ KCl-Lösung im Austausch mit einer $0,002\text{M}$ KNO_3 -Lösung verwendet. Abbildung 1 skizziert den schematischen Ablauf des Perkolationsexperimentes.

Das Perkolat wurde in Fraktionen von etwa 100 ml aufgefangen. Die Perkolate wurden membranfiltriert ($0,45 \mu\text{m}$) und auf Arsen und Chrom mittels Graphitrohr-AAS (ZEEnit60, Analytik Jena) analysiert. Es fand keine analytische Speziierung statt.

Die Bodensäulen wurden vor dem Experiment, nach der Aufsättigung und nach Abschluss der Perkolationsgewogen. Anschließend wurden die Säulen geleert, und das Bodenmaterial wurde 16 Stunden bei 105°C getrocknet. Danach konnten Lagerungsdichte und Gesamt-Porenvolumen für jede Säule berechnet werden (Tab. 3).

Tab. 2: Bezeichnung der untersuchten Bodensäulen.

Schicht	H4	H5	H6
	4GP1	5GP1	6GP1
	4GP2	5GP2	6GP2
	4GP3	5GP3	6GP3

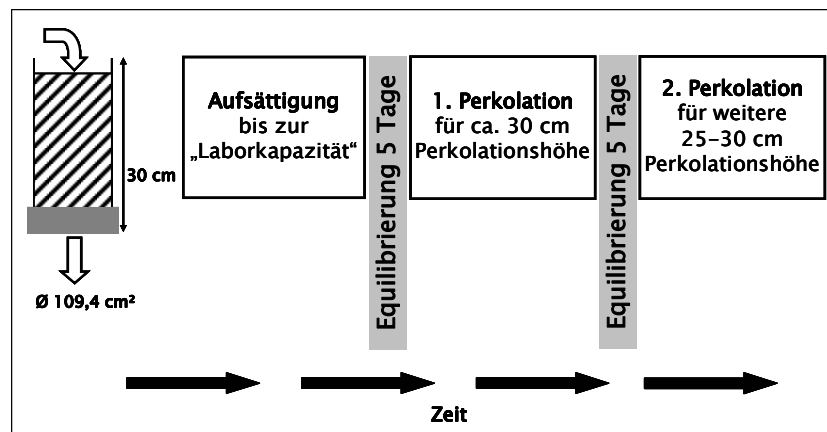


Abb. 1: Schematischer Ablauf des Säulenversuchs. Perkolationshöhe: Durchflussvolumen in cm^3 bezogen auf Querschnittsfläche der Säule.

Tab. 3: Einwaage, mittlere Ausflussrate v , Lagerungsdichte d_B und berechnetes Gesamtporenvolumen der untersuchten Bodensäulen.

Säule	Einwaage	v	d_B	PV
	[g TM]	[cm h^{-1}]	[g cm^{-3}]	[cm^3]
4GP1	4575	6,8	1,55	1226
4GP2	4765	6,1	1,56	1264
4GP3	4616	8,0	1,50	1341
5GP1	4867	11,1	1,71	1029
5GP2	4867	10,5	1,71	1007
5GP3	5135	8,2	1,83	874
6GP1	5007	10,4	1,64	1173
6GP2	4727	10,5	1,62	1136
6GP3	4853	9,6	1,63	1142

Zur Auswertung der Ergebnisse wurde aus den in den Perkolaten gemessenen Konzentrationen der

kumulative Austrag an Arsen und Chrom in $\mu\text{g kg}^{-1}$ Einwaage berechnet und gegen das kumulative Durchflussvolumen, bezogen auf die Querschnittsfläche von $109,4 \text{ cm}^2$ und bezeichnet als Perkolationshöhe, aufgetragen.

Die Anpassung mathematischer Funktionen an die Austragskurven zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen kumulativer Perkolationshöhe und Stoffaustrag erfolgte mit Hilfe einer Nichtlinearen Kurvenanpassung auf Basis der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate nach dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus (Origin® 6.1G, OriginLab Corporation).

Ergebnisse

Arsen

Austragskurven

Die Auswaschung von Arsen aus den Bodensäulen aller drei untersuchten Bodenschichten zeichnete sich durch eine konstante Freisetzung über die gesamte Versuchsdauer aus (Abb. 2). Lediglich in den ersten 10 cm Perkolationshöhe war bei sechs Säulen eine Abnahme der Zuwächse an ausgewaschener Stoffmenge zu erkennen, bis die konstante Phase erreicht war. Die Fließunterbrechung führte zu keiner Änderung des Freisetzungsverhaltens von Arsen. Der Arsenaustrag war, entgegen der Verteilung der Gesamtgehalte, in der Schicht H6 größer als in der Schicht H5. Die Reproduzierbarkeit des Säulenversuchs war sehr gut, nur 5GP3 zeigte im Vergleich zu den beiden anderen Säulen aus dieser Schicht einen abweichenden Verlauf mit deutlich niedrigerer Arsenmobilisierung.

Mathematische Beschreibung des Arsenaustrags

Da die Fließunterbrechung keine Änderung des Systems bewirkte, wurden die erste und die zweite Hälfte des Perkolationsexperimentes zusammen gefittet. Aufgrund der konstanten Arsenfreisetzung wurde ein lineares Modell gewählt:

$$y = A + Bx \quad (1)$$

x kumulative Perkolationshöhe [cm]

y freigesetzte Stoffmenge an Arsen [$\mu\text{g kg}^{-1}$]

A Achsenabschnitt

B Arsenfreisetzung [$\mu\text{g kg}^{-1}\text{cm}^{-1}$]

Bei den Säulen, die eine nichtlineare Anfangsphase aufwiesen (4GP1, 5GP1, 5GP2, alle drei H6-Säulen), wurde die Anpassung einer Geraden erst ab 10 cm Perkolationshöhe vorgenommen. Tabelle 4 listet die angepassten Parameter für alle Säulen auf. Dabei kommt dem Parameter B besondere Bedeutung zu, denn er gibt die mobilisierte Arsenmenge pro kg Einwaage und cm perkolierter Flüssigkeit an. Die Güte der Anpassung war für alle Kurven sehr hoch. Die Freisetzungsraten B waren in den drei Parallelsäulen einer Schicht jeweils sehr ähnlich.

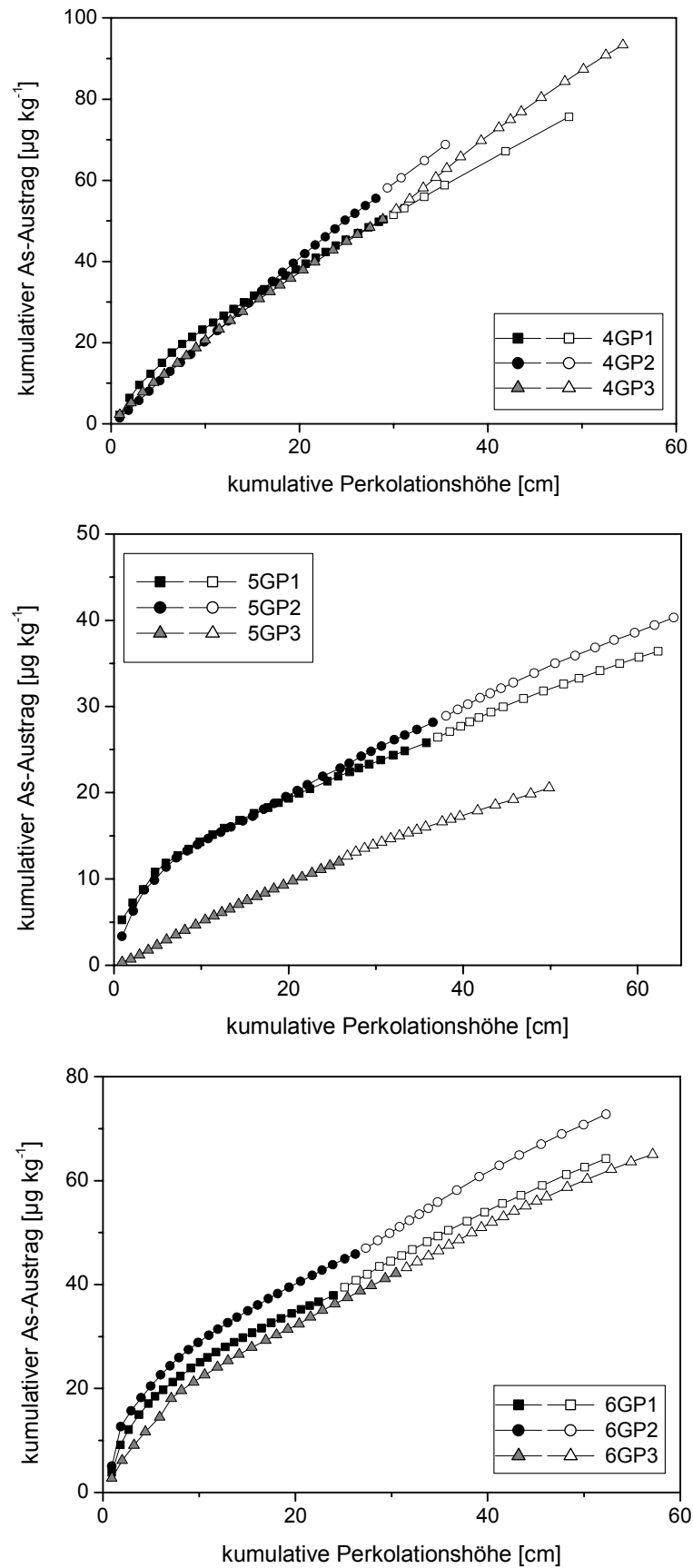


Abb. 2: Kumulativer Arsenaustrag aus den Bodensäulen der Schichten H4, H5 und H6. Offene Symbole markieren die zweite Perkolation nach der Fließunterbrechung.

Tab. 4: Angepasste Parameter zur Beschreibung des Arsenaustrags mittels eines linearen Modells (r^2 : Bestimmtheitsmaß).

Säule	Lineares Modell		
	A	B	r^2
	$[\mu\text{g kg}^{-1}]$	$[\mu\text{g kg}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$	
4GP1	11,1	1,35	0,999
4GP2	0,57	1,97	0,999
4GP3	2,98	1,68	0,990
5GP1	11,0	0,42	0,999
5GP2	10,0	0,49	0,997
5GP3	0,77	0,42	0,992
6GP1	15,7	0,95	0,999
6GP2	18,8	1,05	0,999
6GP3	13,6	0,93	0,998

Chrom

Austragskurven

Im Gegensatz zu Arsen war bei Chrom eine mit zunehmender Versuchsdauer abnehmende Freisetzung zu beobachten (Abb. 3). Dieses galt besonders für die Bodensäulen der Schichten H5 und H6. Die Fließunterbrechung resultierte in diesen Schichten in einer nachfolgend verstärkten Mobilisierung von Chrom. Die größten Zuwächse an ausgewaschener Chrommenge waren während der jeweils ersten 10 cm Perkolationshöhe festzustellen. Der Chromaustrag war in Schicht H5 am größten und in H6 am geringsten und folgte somit ebenfalls nicht den Gesamtgehalten. Die Reproduzierbarkeit war in der Schicht H6 sehr gut, während sich in H4 und H5 größere Abweichungen zwischen den Parallelen ergaben.

Mathematische Beschreibung des Chromaustrags

Da die Zuwächse an freigesetzter Chrommenge jeweils zu Beginn der Perkolationen, nach den Equilibrierungszeiten, am größten waren und über die Versuchsdauer stetig abnahmen, wurde zur mathematischen Beschreibung dieses Auslaugverhaltens eine asymptotische Funktion gewählt. Die Modellvorstellung war, dass bei andauerndem Durchfluss mit unveränderter Fließgeschwindigkeit die mobilisierbaren Stoffvorräte in den leitenden Poren irgendwann erschöpft wären und es zu keiner weiteren Freisetzung mehr käme, d.h. eine maximal mobilisierbare Stoffmenge erreicht wäre. Folgende Funktion wurde gewählt:

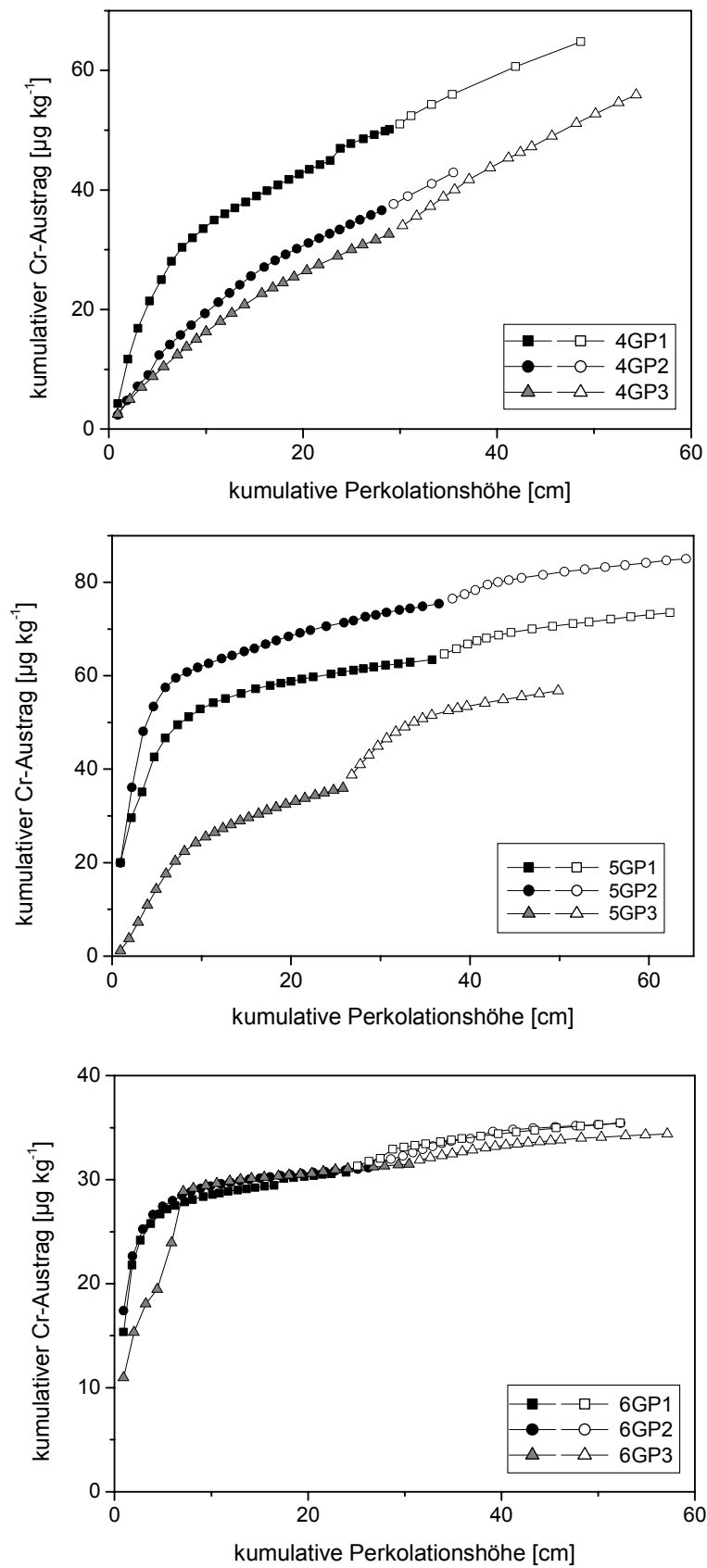


Abb. 3: Kumulativer Chromaustrag aus den Bodensäulen der Schichten H4, H5 und H6. Offene Symbole markieren die zweite Perkolationshöhe nach der Fließunterbrechung.

$$y = \frac{abx}{1+bx} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} y = a \quad y' = \frac{ab}{(1+bx)^2} \quad (2)$$

x kumulative Perkolationshöhe [cm]

y freigesetzte Stoffmenge an Chrom [$\mu\text{g kg}^{-1}$]

a maximal mobilisierbare Stoffmenge bei unveränderten Systembedingungen [$\mu\text{g kg}^{-1}$]

b „shape parameter“

Der Parameter b bestimmt die Kurvenkrümmung, d.h. das Ausmaß des Rückgangs der Freisetzungintensität. Die erste Ableitung dieser Funktion gibt die freigesetzte Stoffmenge in Abhängigkeit der Perkolationshöhe an. Der Einfluss des Parameters b auf die Form der Kurve ist in Abbildung 4 illustriert. Je größer b , desto stärker knickt die Kurve ab, desto größer sind aber auch die anfänglich freigesetzten Stoffmengen. Der Parameter b kann daher als Kennzahl für das Ausmaß des Rückgangs der Stoffnachlieferung in die perkolierende Phase verwendet werden.

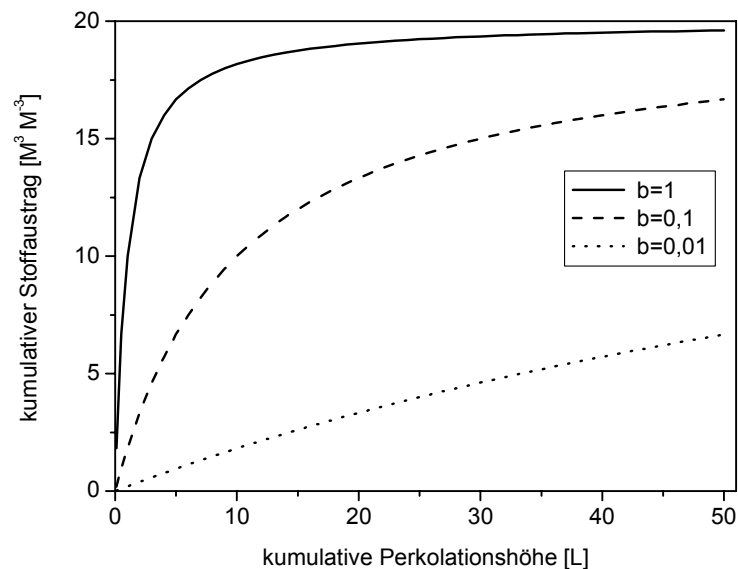


Abb. 4: Einfluss des Parameters b auf die Kurvenform der asymptotischen Funktion, die für die Anpassung des kumulativen Chromaustrags verwendet wurde.

Die Güte der Anpassung lag insgesamt etwas niedriger als bei Arsen und war für die Perkolation vor der Fließunterbrechung leicht höher als für die zweite Hälfte des Experiments (Tab. 5). Besonders die zweite Perkolation der Säule 5GP3 ließ sich vergleichsweise schlecht anpassen.

Tab. 5: Angepasste Parameter zur Beschreibung des Chromaustrags vor und nach der Fließunterbrechung (r^2 : Bestimmtheitsmaß).

Säule	Asymptotische Funktion					
	Vor der Fließunterbrechung			Nach der Fließunterbrechung		
	a	b	r^2	a	b	r^2
	[$\mu\text{g kg}^{-1}$]			[$\mu\text{g kg}^{-1}$]		
4GP1	63,4	0,114	0,992	113	0,028	0,999
4GP2	68,9	0,040	1,0	129	0,014	1,0 *
4GP3	67,0	0,032	0,999	260	0,005	0,998
5GP1	67,3	0,371	0,994	90,5	0,071	0,98
5GP2	78,0	0,415	0,988	100	0,089	0,976
5GP3	55,3	0,075	0,985	105	0,025	0,913
6GP1	31,4	1,152	0,988	40,1	0,151	0,972
6GP2	31,7	1,312	0,998	41,3	0,123	0,972
6GP3	34,6	0,43	0,95	38,3	0,162	0,988

* Anpassung basiert auf vier Wertepaaren

Diskussion

Durch die Mitführung eines konservativen Tracers und den Einbau einer Fließunterbrechung erlaubt die hier angewandte Perkulationsmethodik die Identifikation von Ungleichgewichtsbedingungen im betrachteten System. Die Methode der Fließunterbrechung wird ausführlich in Einzelarbeit C beschrieben. Die Durchbruchkurven des Chlorid-Tracers der untersuchten Bodensäulen zeigten, dass lediglich in der Säule 5GP1 eine starke Abweichung vom konvektiven Wasserfluss zu verzeichnen war (Daten nicht gezeigt). Die inverse Parameterermittlung mit dem CXTFIT-Code (Toride et al., 1995) ergab niedrige Dispersivitäten mit $\lambda \leq 1$ cm (Ausnahme: 5GP1 mit $\lambda = 7,4$ cm). Es wurde daher davon ausgegangen, dass Heterogenität nur eine untergeordnete Rolle für den Stofftransport in den untersuchten Bodensäulen spielte. Da der Tracer nicht mit Konzentrationsänderungen auf die Fließunterbrechung reagierte, lässt sich nicht-ideales Austragsverhalten vor allem mit kinetischen Interaktionen zwischen der sorbierenden Festphase und dem betrachteten Stoff erklären (Brusseau et al., 1989).

Arsen

Unter den sich in den Bodensäulen einstellenden hydraulischen Bedingungen erfolgte eine konstante Freisetzung von Arsen. Dieses muss nicht zwangsläufig bedeuten, dass sich ein Gleichgewicht zwischen Fest- und Lösungsphase etabliert hatte. Die Untersuchung der zeitabhängigen Freisetzung von Arsen in Batchversuchen (Hopp et al.; Einzelarbeit B) hatte gezeigt, dass Arsen zumindest in der Bodenschicht H4 (30-65 cm) keiner spontanen Gleichgewichtseinstellung unterlag. Das beobachtete Auslaugverhalten ließe sich z.B. auch durch sehr große zur Verfügung stehende Stoffvorräte erklären. Die Fließunterbrechung resultierte nicht in einer Erhöhung der Arsenkonzentrationen in den ersten Perkolaten nach Wiederaufnahme der Durchströmung. Dieses spricht dafür, dass sich die Bodensäule

hinsichtlich der Arsenverteilung zwischen Fest- und Lösungsphase während der Perkolation nicht weit vom Gleichgewicht entfernte (Reedy et al., 1996; Brusseau et al., 1997). Falls ein ratenlimitierter Freisetzungsmechanismus wirksam ist, konnte er nicht – innerhalb der analytischen Fehlergrenzen – nach einer Fließunterbrechung von fünf Tagen identifiziert werden. Eine Erschöpfung des Stoffvorrats war innerhalb der Experimentdauer nicht zu erkennen. Die nichtlineare Anfangsphase der Perkolation mit anfänglich hoher Freisetzung und nachfolgend geringer werdenden Zuwächsen, die bei der Mehrzahl der Säulen auftrat, ging in allen Fällen bei ca. 10 cm Perkolationshöhe in das Stadium der konstanten Freisetzung über. Dieses entsprach in etwa dem Austausch des ersten Porenvolumens (Tab. 3), dessen Beschaffenheit vor allem noch von der Restfeuchte des Bodenmaterials und den Austauschprozessen während der Lagerungszeit bestimmt war. Nach Austausch der ursprünglichen Bodenlösung, was einer Konditionierung des Systems gleich kommt, änderte sich das Freisetzungverhalten nicht mehr, auch nicht nach einer Fließunterbrechung von fünf Tagen. Die im ersten Porenvolumen festgestellten Abweichungen lassen vermuten, dass sich die freigesetzten Stoffmengen bei deutlich längeren Equilibrierungszeiten erhöhen.

Die Perkolation von im Feld entnommenen Säulen nach demselben Schema führte ebenfalls zu konstanten Arsenausträgen während des Experiments (Daten nicht gezeigt); dieses Verhalten kann somit nicht auf die Verwendung von Mischproben zurückgeführt werden, sondern scheint ein Charakteristikum für die Bindungsform von Arsen in diesem Boden zu sein.

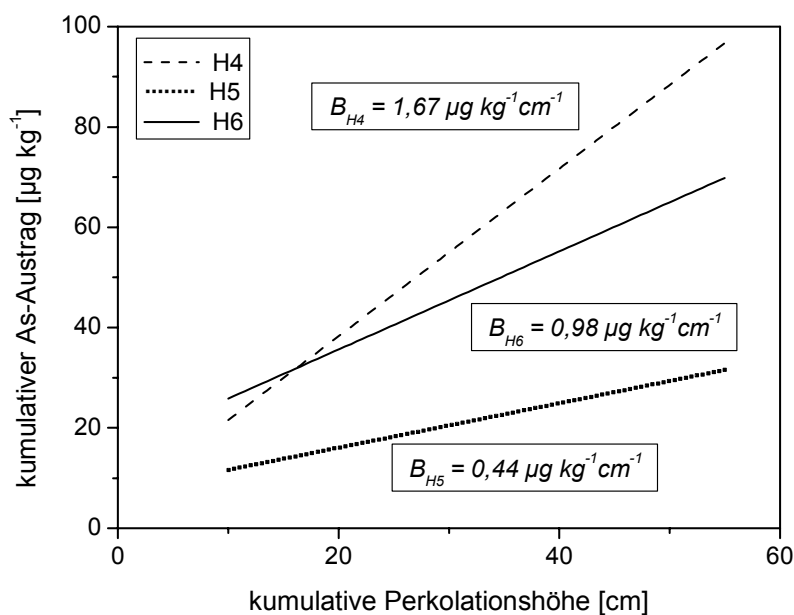


Abb. 5: Mittlere Arsenfreisetzung in den drei untersuchten Schichten. Angegeben ist die Freisetzungsrates B .

Für einen Vergleich der Arsenfreisetzung in den drei untersuchten Schichten wurden die pro Schicht angepassten Parameter arithmetisch gemittelt und für jede Schicht eine Funktion erstellt, die die Arsen-Freisetzung zwischen 10 und 55 cm Perkolationshöhe charakterisiert (Abb. 5). Es zeigte sich, dass die Freisetzungsrates B in der Schicht H4 am höchsten war, auch wenn zu Beginn der Perkolation aus den H6-Bodensäulen höhere Stoffmengen ausgetragen wurden. Obwohl die Schicht H5 sogar leicht höhere Gesamtgehalte als H6 aufwies, war die Mobilisierung in H6 deutlich ausgeprägter. Arsen zeichnete sich in dieser Schicht folglich durch eine höhere Mobilität aus.

Aus den Arsendaten wurden Verteilungskoeffizienten K_d und Retardationsfaktoren R abgeschätzt. Die

Summe der für die Freisetzung von Arsen verantwortlichen Prozesse bewirkte eine konstante Auswaschung aus der Bodensäule. Der effektive Freisetzungsmechanismus kann somit als linear bezeichnet werden. Da die Fließunterbrechung keine ausgeprägte Freisetzungskinetik erkennen ließ, wurde davon ausgegangen, dass sich das System nach 10 cm Perkolationshöhe nahe am Gleichgewicht befand. Vor diesem Hintergrund wurde ein Verteilungskoeffizient berechnet, der das Verhältnis zwischen der an der Festphase sorbierten Stoffmenge s und der in der Lösungsphase befindlichen Stoffmenge c beschreibt:

$$K_d = \frac{s}{c} \quad (3)$$

K_d Verteilungskoeffizient [$L^3 M^{-1}$]

s Stoffkonzentration in Festphase [$M M^{-1}$]

c Stoffkonzentration in Lösungsphase [$M L^{-3}$]

Als Schätzwert für s wurde der im Königswasseraufschluss ermittelte Gesamtgehalt verwendet (Tab. 1). Dabei wurde angenommen, dass der Stoffvorrat im Vergleich zur ausgewaschenen Stoffmenge während des Experiments sehr groß war und die Abnahme der Gesamtstoffmenge in der Bodensäule daher vernachlässigt werden konnte. Die korrespondierende Lösungskonzentration wurde aus den Austragskurven aus der Experimentphase nach 10 cm Perkolationshöhe abgeleitet.

Der Retardationsfaktor kann als Summenparameter angesehen werden, in dem alle Prozesse zusammengefasst werden, die eine Retention des betrachteten Stoffes gegenüber der Fließgeschwindigkeit des Wassers bewirken. Er errechnet sich wie folgt:

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} \frac{\delta s}{\delta c} \quad (4)$$

R Retardationsfaktor [-]

ρ Lagerungsdichte des durchströmten Mediums [$M L^{-3}$]

θ Wassergehalt [-]

Aufgrund des als linear angenommenen Freisetzungsmechanismus kann direkt K_d eingesetzt werden. Da die Bodensäulen nicht vollständig gesättigt waren während des Experiments, wurde für den Wassergehalt das effektive Porenvolumen benutzt, das den während der Durchströmung mit Wasser gefüllten Porenraum angibt (Berechnung siehe Einzelarbeit C). Die auf diese Weise berechneten Verteilungskoeffizienten und Retardationsfaktoren sind in Tabelle 6 aufgelistet. Sie gelten nur für die Versuchsbedingungen und den Zeitraum des Experiments.

Tab. 6: Abgeschätzte Verteilungskoeffizienten K_d und Retardationsfaktoren R für Arsen in den drei untersuchten Bodenschichten.

Schicht	s	c	ρ	Θ	K_d	R
	[mg kg ⁻¹]	[µg L ⁻¹]	[g cm ⁻³]	[-]	[cm ³ g ⁻¹]	[-]
H4	103	69	1,54	0,267	1493	8612
H5	9	20	1,75	0,244	450	3228
H6	5	40	1,63	0,267	125	764

Verteilungskoeffizienten werden in unterschiedlichen experimentellen Ansätzen bestimmt. So leiteten Williams et al. (2003) aus Adsorptionsisothermen von As(V) an ein eisenoxidreiches Bodenmaterial einen linearen Verteilungskoeffizienten von $K_d = 345 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ab. Brouwere et al. (2004) untersuchten die Desorption von Arsenat aus 27 belasteten Böden und ermittelten K_d -Werte zwischen $108 - 118.000 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. In dieser großen Schwankungsbreite spiegelt sich die Abhängigkeit des Verteilungsverhaltens von Bodeneigenschaften wie pH-Wert, Kationenaustauschkapazität und Gehalt an Aluminium- und Eisenoxiden wider. De Groot et al. (1998) berechneten Verteilungskoeffizienten für As in 46 kontaminierten Böden aus dem Verhältnis von Königswassergehalten und Porenwasserkonzentrationen und erhielten ähnlich große Spannweiten von $155 - 47800 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Kuhlmeier (1997) hingegen bestimmte K_d -Werte für As(V) in Säulenversuchen. Er belud Bodensäulen aus sandigem Aquifermaterial mit anorganischen und organischen Arsenverbindungen, bis ein Durchbruch von Arsen im Perkolat zu verzeichnen war. Aus dem anschließenden Desorptionsexperiment ermittelte Verteilungskoeffizienten von Arsen lagen zwischen $0,26 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ nach dem ersten Porenvolumen und $3,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ nach dem sechsten Porenvolumen. Sie liegen damit sehr viel niedriger als die aus den hier beschriebenen Säulenversuchen abgeschätzten Verteilungskoeffizienten. Das liegt sicherlich zum Teil an dem unterschiedlichen Bodenmaterial und dem Vorliegen von Arsen in mehreren, unterschiedlichen Spezies. Außerdem muss bedacht werden, dass das Aquifermaterial frisch mit Arsen belegt wurde. Ein solches Material wird ein anderes Freisetzungsverhalten zeigen als Bodenmaterial, das einer Pedogenese unterlag und in dem die Anreicherung und Verlagerung von Arsen über Jahrzehnte hinweg erfolgte. Mehrere Studien haben gezeigt, dass für einen Stoff abgeleitete Sorptionsparameter in Abhängigkeit der Bestimmung in Batch- oder Säulenversuchen stark variieren können (Darland and Inskeep, 1997; Bajracharya et al., 1996; Kookana et al., 1994). Um dieses für die vorliegende Studie zu überprüfen, wurden Verteilungskoeffizienten aus Königswassergehalten und Lösungskonzentrationen aus Bodensättigungsextrakten, die aus dem hier verwendeten Bodenmaterial hergestellt wurden (Hopp und Peiffer, eingereicht), bestimmt. Die auf diese Weise abgeleiteten Verteilungskoeffizienten für Arsen betrugen $555 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $127 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und $28 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ für die Schichten H4, H5 und H6. Sie waren folglich deutlich niedriger als die aus den Säulenversuchen abgeleiteten K_d -Werte. Dieses Verhalten wurde z.B. auch von Bajracharya et al. (1996) für die Cd-Adsorption beobachtet.

Die abgeschätzten Verteilungskoeffizienten und Retardationsfaktoren zeigen an, dass die Affinität von Arsen zur Festphase in dem hier untersuchten Bodenprofil mit der Tiefe abnimmt und die Rückhaltekapazität für Arsen in der Bodenzone unterhalb von 110 cm stark sinkt.

Chrom

Der größte Anteil der über die Versuchsdauer mobilisierten Stoffmengen an Chrom wurde innerhalb der ersten 10 cm Perkolationshöhe ausgetragen. Dies galt besonders für die Schichten H5 und H6. Mit den sich ergebenden Fließgeschwindigkeiten stellte sich keine konstante Freisetzung aus der Fest- in die Lösungsphase ein. Der ausgeprägte Rückgang der Stoffauswaschung ist allerdings kein hinreichendes Anzeichen für das Vorliegen einer chemischen Ungleichgewichtsreaktion. Wie Wehrer und Totsche (2003) in numerischen Sensitivitätsanalysen zeigten, können sowohl eine nicht-lineare, spontane Desorption als auch eine lineare, ratenlimitierte Freisetzung sehr ähnliche Austragskurven verursachen. Dieses Verhalten wird bei der inversen Simulation als Equifinalität von Parameterkombinationen bezeichnet. Erst der Einbau einer Fließunterbrechung liefert weitere Aufschlüsse über zugrunde liegende Mechanismen. Die Unterbrechung des Wasserflusses erfolgte in den Säulenversuchen nach 2-4 PV und sollte somit ausreichen, um einen messbaren Konzentrationsanstieg zu erzeugen (Wehrer and Totsche, 2003). Die Fließunterbrechung bewirkte vor allem in den Schichten H5 und H6 eine kurzzeitige Steigerung der Chromauswaschung, wenn auch nicht in dem Ausmaß wie zu Versuchsbeginn. Es liegt somit nahe, eine vorhandene Freisetzungskinetik als Grund für das beobachtete Auslaugungsverhalten anzunehmen. Die unterschiedlich starke Chrommobilisierung nach jeweils fünf Tagen Equilibrierungszeit zu Beginn der Perkolation und nach der Fließunterbrechung und der starke Rückgang der Chromnachlieferung nach den ersten 10 cm Perkolationshöhe unterstrichen die deutlich unterschiedliche Beschaffenheit des ersten Porenvolumens. Es wird gleichzeitig deutlich, dass fünf Tage vermutlich nicht ausreichen, um eine Equilibrierung zwischen Fest- und Lösungsphase zu erreichen. Für Chrom galt ebenfalls, dass im Feld entnommene Bodensäulen ein vergleichbares Freisetzungsverhalten zeigten, das somit typisch für die in diesem Boden vorherrschende Chrombindung ist (Daten nicht gezeigt).

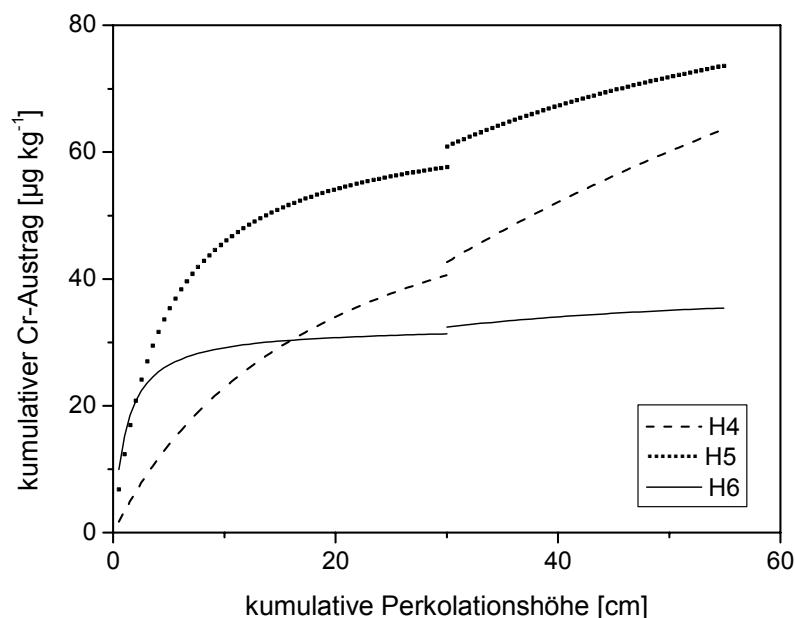


Abb. 6: Mittlere Chromfreisetzung in den drei untersuchten Schichten. Erste Perkolation von 0-30 cm, zweite von 30-55 cm.

Auch für Chrom wurden mittlere Austragskurven aus den Anpassungen der Parallelsäulen erstellt, die das Freisetzungsverhalten der jeweiligen Schicht repräsentieren sollten (Abb. 6). Dabei stellte sich

heraus, dass eine geometrische Mittelwertbildung den mittleren Verlauf des Chromaustrags besser beschrieb (Tab. 7).

Auch wenn über die Versuchsdauer in der Schicht H5 höhere Chrommengen als in H4 mobilisiert werden konnten, was vor allem auf die hohen Austräge innerhalb der ersten 10 cm zurückzuführen war, zeigt der Parameter b an, dass die Nachlieferung in H4 mit zunehmendem Durchfluss weniger stark abnahm als in H5 und H6. Es ist in dem Zusammenhang bemerkenswert, dass die Mobilisierung von Chrom in den H4-Säulen, trotz deutlich höherer Gesamtgehalte, in den ersten 10 cm Perkolationshöhe merklich geringer war als in den H5- und H6-Säulen. Bei fortdauernder Durchströmung ist mit einer ausgeprägten Mobilisierung von Chrom aus H4 zu rechnen, wohingegen eine lange Equilibrierungszeit zu einer starken Freisetzung von Chrom in den Schichten H5 und H6 führt, trotz der wesentlich geringeren Gesamtgehalte. Die Freisetzung von Chrom aus H4 weist folglich eine geringere Zeitabhängigkeit auf.

Der Parameter a , der die maximal mobilisierbare Chrommenge bei unverändertem Durchfluss bezeichnet, erhöhte sich durch den während der Fließunterbrechung erfolgten Konzentrationsanstieg. Gemäß der unterschiedlich intensiven Nachlieferung an Chrom in den drei Schichten ($b_{H4} < b_{H5} < b_{H6}$) kam es zu einer unterschiedlich starken Erhöhung der maximal mobilisierbaren Chrommengen ($a_n - a_v$; Tab. 7); sie war in H4 am höchsten und in H6 am geringsten und entsprach damit auch der Verteilung der Chrom-Gesamtgehalte.

Tab. 7: Geometrisch gemittelte Parameter der Langmuir-Isotherme zur Beschreibung des Chromaustrags während der ersten und der zweiten Perkolationshöhe.

Säule	Asymptotische Funktion				
	Vor der Fließunterbrechung		Nach der Fließunterbrechung		
	a_v	b_v	a_n	b_n	$a_n - a_v$
	$[\mu\text{g kg}^{-1}]$		$[\mu\text{g kg}^{-1}]$		
H4	66,3	0,053	155	0,013	89
H5	66,2	0,226	98,4	0,054	32
H6	32,5	0,866	39,9	0,144	7,4

Bezogen auf die Gesamtgehalte, wurde aus dem H4-Bodenmaterial der geringste Anteil und aus dem Material H6 der größte Anteil an Arsen und Chrom ausgewaschen; d.h. beide Elemente wiesen in H6 die höchste Mobilität auf (Tab. 8).

Tab. 8: Mobilität von Arsen und Chrom in den drei untersuchten Schichten, ausgedrückt als Verhältnis zwischen freigesetzter Stoffmenge im Säulenversuch nach 55 cm Perkolationshöhe (berechnet mit Hilfe der angepassten mittleren Austragskurven) und Gesamtgehalt (Königswasseraufschluss).

Schicht	H4	H5	H6
As	0,1%	0,4%	1,4%
Cr	0,04%	0,3%	0,4%

Schlussfolgerungen

Anhand empirisch ausgewählter mathematischer Funktionen war es möglich, den Arsen- und Chromaustrag aus Bodensäulen zu beschreiben. Die verwendeten Funktionen erlaubten die Ableitung aussagekräftiger Parameter wie Freisetzungsrates, Maximalwert und Kennzahl für das Ausmaß des Rückgangs der Stoffnachlieferung. Die Freisetzung von Arsen und Chrom verlief deutlich unterschiedlich. Die Auswaschung von Arsen war durch eine bei den sich einstellenden Fließgeschwindigkeiten konstante Mobilisierung gekennzeichnet. Die Fließunterbrechung von fünf Tagen war nicht geeignet, eine Freisetzungskinetik für Arsen zu erkennen. Die Freisetzung von Chrom nahm mit zunehmender Durchströmung der Bodensäule ab. Die Fließunterbrechung bewirkte einen Anstieg der gelösten Chrommengen. Die Nachlieferung von Chrom in die perkolierende Phase war somit kinetisch kontrolliert. Die im Experiment mobilisierten Stoffmengen an Arsen und Chrom reflektierten nicht die Verteilung der Gesamtgehalte; die Mobilität von Arsen und Chrom nahm mit der Tiefe im Bodenprofil zu.

Literatur

- Bajracharya, K., Tran, Y.T. and Barry, D.A., 1996. Cadmium adsorption at different pore water velocities. *Geoderma*, 73(3-4): 197-216.
- Brusseau, M.L., Rao, P.S.C., Jessup, R.E. and Davidson, J.M., 1989. Flow interruption: A method for investigating sorption nonequilibrium. *Journal of Contaminant Hydrology*, 4(3): 223-240.
- Brusseau, M.L., Hu, Q. and Srivastava, R., 1997. Using flow interruption to identify factors causing nonideal contaminant transport. *Journal of Contaminant Hydrology*, 24(3-4): 205-219.
- Darland, J.E. and Inskip, W.P., 1997. Effects of Pore Water Velocity on the Transport of Arsenate. *Environmental Science & Technology*, 31(3): 704-709.
- De Brouwere, K., Smolders, E. and Merckx, R., 2004. Soil properties affecting solid-liquid distribution of As(V) in soils. *European Journal of Soil Science*, 55(1): 165-173.
- de Groot, A.C., Peijnenburg, W.J.G.M., van den Hoop, M.A.G.T., Ritsema, R. and van Veen, R.P.M., 1998. Heavy metals in Dutch field soils: an experimental and theoretical study on equilibrium partitioning. Report no. 607220 001, National Institute of Public Health and the Environment of The Netherlands, Bilthoven.
- DIN EN 13346 (2001). Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor - Extraktionsverfahren mit Königswasser. Beuth Verlag, Berlin.
- Durner, W., L. Hopp, U. Buczko und S. Peiffer (2002). Durchführung von Säulenversuchen, Elutionen, Lysimeterversuchen und Stofftransportmodellierungen im Hinblick auf die Verfahrensoptimierung zur Sickerwasserprognose – Zweiter Zwischenbericht. Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, 207 S.
- Hopp, L. und Peiffer, S.. Eignung von Elutionsverfahren zur Abschätzung der Mobilität von Arsen und Chrom. Vom Wasser, eingereicht.
- Hopp, L. und Durner, W.. Column Tests to Characterise the Mobility of Chromium in a Contaminated Soil. In Vorbereitung.
- Kookana, R.S., Naidu, R. and Tiller, K.G., 1994. Sorption Nonequilibrium During Cadmium Transport through Soils. *Australian Journal of Soil Research*, 32(4): 635-651.

- Kuhlmeier, P.D., 1997. Sorption and desorption of arsenic from sandy soils: Column studies. *Journal of Soil Contamination*, 6(1): 21-36.
- Reedy, O.C., Jardine, P.M., Wilson, G.V. and Selim, H.M., 1996. Quantifying the diffusive mass transfer of nonreactive solutes in columns of fractured saprolite using flow inter-ruption. *Soil Science Society of America Journal*, 60(5): 1376-1384.
- Toride, N., Leij, F.J. and van Genuchten, M. Th., 1993. A comprehensive set of analytical solutions for nonequilibrium solute transport with first-order decay and zero-order production, *Water Resources Research*, 29: 2167-2182.
- Wehrer, M. and Totsche, K.U., 2003. Detection of non-equilibrium contaminant release in soil columns: Delineation of experimental conditions by numerical simulations. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166(4): 475-483.
- Williams, L.E., Barnett, M.O., Kramer, T.A. and Melville, J.G., 2003. Adsorption and transport of arsenic(V) in experimental subsurface systems. *Journal of Environmental Quality*, 32(3): 841-850.

E Spatial and Temporal Variability of Arsenic and Chromium in Soil Solution at a Former Wood Preserving Site

Luisa Hopp ^{a*}, Kai Lipsius ^b, Stefan Peiffer ^a and Wolfgang Durner ^c

^a Department of Hydrology, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

^b Department of Environmental System Analysis, Institute of Geoecology, Technical University of Braunschweig, Langer Kamp 19c, 38106 Braunschweig, Germany

^c Department of Soil Science and Soil Physics, Institute of Geoecology, Technical University of Braunschweig, Langer Kamp 19c, 38106 Braunschweig, Germany

Submitted to Journal of Contaminant Hydrology

Abstract

Numerous industrial sites worldwide have soils that have been contaminated by wood preservatives such as chromated copper arsenate (CCA), which may pose a serious threat to groundwater quality. Up until now only a few studies have systematically investigated the distribution, mobility and transport of both arsenic and chromium at CCA-contaminated sites. The aim of this study was to characterise the spatial variability of As and Cr concentrations in the solid phase as well as in the soil solution at a former wood impregnation plant and to reveal their fundamental transport processes. Soil samples were taken at seven depths, down to 2 m. Soil solution was extracted *in-situ* over a period of ten months at two depths, using 16 one metre long suction cups, which were horizontally installed. Groundwater sampling was done from a depth of 4.5 to 5 m. A dye tracer experiment was performed to visualize the transport regime through the vadose zone. Results showed that arsenic and chromium had particularly accumulated in the upper region of the profile (21-621 mg kg⁻¹ and 74-2872 mg kg⁻¹, respectively), with both exhibiting a high spatial variability on a small scale. Both As and Cr concentrations in the soil solution were high (mean concentrations 167 µg L⁻¹ and 62 µg L⁻¹, respectively), each possessing a distinct spatial variability and covering a concentration range of two to three orders of magnitude. The temporal variation was less pronounced. The observed spatial variability was caused by the severe water-repellency of the surface soil, which was due to the concurrent application of creosote wood preservatives. This repellency induced strong preferential flow as was evidenced by the dye experiment. Despite the high concentrations recorded for both As and Cr in the soil solution, only low As concentrations (< 12 µg L⁻¹) were detected in the groundwater. High chromium concentrations in the groundwater (approx. 300 µg L⁻¹), however, illustrated the pronounced mobility of chromium at this site. Our study shows that a representative sampling of soil solution in such a flow system is nearly impossible.

Keywords: unsaturated zone, spatial variability, soil water sampling, arsenic, chromium

* Corresponding author

Introduction

Chromated copper arsenate (CCA) compounds have widely been used as very effective wood preservatives (Humphrey, 2002). Due to the well documented high human and environmental toxicity the European Commission issued a directive restricting the use of As-containing wood preservatives (European Commission, 2003). As of 30.06.04 no CCA-treated wood may be used for residential purposes or in marine water installations. Professional and industrial uses are only permitted under strict conditions. The U.S. EPA has also banned the use of CCA-treated wood for residential purposes as of 01.01.2004 (U.S. EPA, 2002).

There are many industrial sites contaminated by CCA which may pose a serious threat to the groundwater (Andersen et al., 1996; Lindberg et al., 1997; VADEQ, 2004). Although there have been numerous studies dealing with the effectiveness and the stability of CCA in treated wood, only a few studies have been published on the distribution and the mobility of CCA components in soils under former wood impregnation plants. A controlled laboratory study examined the addition of CCA solutions to soil columns, which led to an accumulation of contaminants in the upper soil layers. Thirty-six percent of the Cr and 13% of As applied were detected in column leachates (Allinson et al., 2000; Carey et al., 2002). Balasoiu et al. (2001) showed that chromium retention was stronger in organic than in mineral soil material, whereas arsenic was retained in both types of soil materials to a high extent (70 - 80%). Andersen et al. (1996) sampled soil material and soil solution at a wood impregnation site and provided evidence of both a strong accumulation and a high mobility of As and Cr. In order to characterise mobility and basic transport processes under field conditions, a need exists for *in-situ* monitoring of soil water concentrations at CCA-contaminated sites.

Different approaches exist for *in-situ* soil water sampling (Wilson, 1995). Soil water samplers applying capillary forces or a vacuum include passive capillary samplers (with a fibreglass wick) and suction cup lysimeters (Grossmann and Udluft, 1991; Louie et al., 2000; Brandi-Dohrn et al., 1996; Boll et al., 1992; Gee et al., 2002). Zero-tension lysimeters (passive pan samplers) collect free draining water, which may better reflect the chemistry of water moving through wide capillary pores and macropores (Jemison and Fox, 1992; Hendershot and Courchesne, 1991). The collection efficiencies of zero-tension samplers are often low due to bypassing of the water flow (Zhu et al., 2002; Gee et al., 2003). Suction cups, although relatively easy to install and maintain, have the disadvantage that they sample a soil volume not well defined and are not suitable for the quantitative collection of macropore flow (Barbee and Brown, 1986). The above mentioned samplers do not provide flux data whereas pan type samplers can measure flux concentrations which are relevant for leaching processes (Magid and Christensen, 1993). Depending on the type of extraction device and therefore on the size of contact area with the soil (e.g. suction cup vs. pan sampler) soil water sampling provides more or less punctiform information.

Numerous studies have dealt with the characterisation of spatial and temporal variations of soil water chemistry in forest and agricultural soils, focusing on nutrients like nitrate and sulphate and elements relevant for acidification like aluminium (Foelster et al., 2003; Alewell et al., 2004; Anger, 2002). Manderscheid and Matzner (1995) investigated the spatial heterogeneity of major ions in the soil solution of a forest soil and sampled with suction lysimeters in 59 replicates on a 25 x 25 m² plot. Coefficients of variation for element concentrations ranged from 36% to 298% indicating a high spatial variability of concentrations even in semi-natural ecosystems. The variety of applied sampling devices and investigated spatial and temporal scales makes comparisons difficult. To our knowledge no study

has been carried out that continuously monitored the contaminant soil solution concentrations at wood preserving plants.

The objective of this paper is to present and analyse the results of a monitoring study for arsenic and chromium in soil solution at a former wood impregnation site in central Bavaria, Germany, and to identify their fundamental transport processes. Previous investigations at the same site reported that arsenic and chromium had become heavily accumulated in the sandy soil and could be mobilised in standard laboratory procedures in toxicologically significant concentrations (Hopp and Peiffer, submitted). Arsenic and chromium were predominantly bound to iron and aluminium oxides and hydroxides. The experimental setup of the soil water sampling was designed to reveal temporal as well as spatial variations. One metre long suction cup lysimeters were used, which collected soil solution over the entire length of the suction cup, thus guaranteeing a more representative sampling. The soil solution extraction was accompanied by analysing groundwater samples so that concentrations in the solid phase, soil solution and groundwater could be compared. A dye tracer experiment was carried out after termination of the soil solution extraction which aimed at the characterisation of the prevalent flow regime.

Materials and Methods

Site Description

The study was carried out on the former drip pad of a wood preserving plant in central Bavaria, Germany, where freshly impregnated wood had been stored for fixation. The drip pad (6.9 ha) was in operation from 1920 until 1994. The main wood preservatives applied were chromium salts (e.g., chromated copper arsenate CCA) and creosote distillates. The soil contamination directly resulted from the dripping of surplus preservatives onto the ground. The preservatives subsequently leached into the soil through precipitation and normal infiltration processes. Due to a lack of information it is impossible to assess the entire input of preservatives during the operation period. The detection of very high chromate concentrations in the groundwater at the study site in the mid-eighties initiated remediation measures. The primary components of creosote are polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Analyses of PAH within the scope of preliminary investigations yielded PAH mass concentrations (16 US EPA-PAH) in the solid matrix of 335 mg kg^{-1} between 0-50 cm depth and considerably lower concentrations ranging from 0.35 to 0.7 mg kg^{-1} between 50-200 cm depth.

The soil at the experimental site had developed over a 20-30 m deep dune sand. In this region the dominant soil types are Dystric Cambisols and Podzols (FAO classification). The soil profile at the drip pad was a Podzol, superimposed by the entry of creosote. The profile was divided into seven distinct layers with increasing thickness descending (0-2 cm, 2-6 cm, 6-30 cm, 30-65 cm, 65-110 cm, 110-160 cm, and 160-200 cm). The upper centimetres of the profile possessed a dark brown, almost black colouring and contained tar crusts and tar lumps. Between 30 and 65 cm, which corresponded to the Bs horizon, the soil exhibited a pronounced red-brown colouring with crust-like, indurated formations. Aluminium contents were highest in this layer. Below 110 cm the transition to the original sandy parent material (C horizon) was complete. The drip pad was free of vegetation. The soil texture was middle to coarse sand. The fraction of silt and clay was below 1%. Bulk densities increased with depth and ranged from 1.5 g cm^{-3} to 1.7 g cm^{-3} . Soil pH-values were moderately acidic and did not show any trend associated with depth.

Experimental Section

Soil Sampling

An experimental plot with the dimensions 2.8 x 4.0 m² was divided into a grid consisting of 20 component areas (0.8 x 0.7 m² each). At each layer, five areas were randomly selected and composite samples from within each area were taken. After sampling of one layer the soil was removed and the next layer was sampled in the same manner. Thus, a pit was excavated to a depth of 2.0 m, the total number of samples being 35. After encasing the side walls and the ground and constructing a roof, the pit was equipped with the soil solution extraction system.

Determination of Total Concentrations

The soil samples were chemically digested in aqua regia in a microwave. The total concentrations were analysed by inductively coupled plasma emission spectroscopy (Integra XMP, GBC Scientific Instruments, Australia).

In-situ Extraction of Soil Solution

The soil solution was continuously sampled over a period of ten months (October 2002 until July 2003). Numerical simulations, performed before installation of the soil solution extraction system, predicted that zero-tension lysimeters would not function in the sandy soil at the site due to bypassing of water flow, whereas suction cups were expected to perform well. Wenzel et al. (1997) had demonstrated that ceramic suction cups adsorbed arsenic and chromium to a considerable extent whereas suction cups made of polyethylene and mantled with a polyamide membrane (i.e. nylon) did not affect sampled arsenic and chromium concentrations. Therefore large suction cups made of sintered polyethylene covered with a polyamide membrane (length 1 m, diameter 38 mm, pore size 1 µm) were constructed. At the end of the suction cup a non-porous polyamide tip was fitted. Thus, in contrast to common suction cups, the soil solution was not extracted through the tip but rather over the entire cylindrical segment of the instrument. Before installation it was ensured in laboratory experiments that the suction cups did not adsorb arsenic and chromium.

Eight pairs of suction cups were installed at two different depths (1 m and 1.5 m below surface) by pushing the instruments horizontally into predrilled holes in the side walls of the previously described pit. The horizontal distance between the two suction cups for each pair was 20 cm. The soil solution was extracted by continuously applying a constant suction of -200 mbar. Solution extracted by a pair of suction cups was combined in one common storage bottle. In the following, the eight pairs of suction cups are referred to as soil water sampler no. 1-8. Consequently there were four replicates of soil water samplers per installation depth. Figure 1 illustrates the experimental setup.

The bottles were emptied weekly to bi-weekly and total solution amount, pH value, and electrical conductivity were determined. The soil solution samples were filtered (0.45 µm cellulose-acetate) and stabilised with 1 Vol.-% nitric acid. Total concentrations of arsenic and chromium were analysed by graphite furnace atomic absorption spectroscopy (Zeenit60, Analytik Jena, Germany). No chemical speciation was carried out.

Precipitation during the 10-month sampling period was determined with a tipping bucket rain gauge and recorded in a temporal resolution of 10 minutes by an automated data logger at the experimental site.

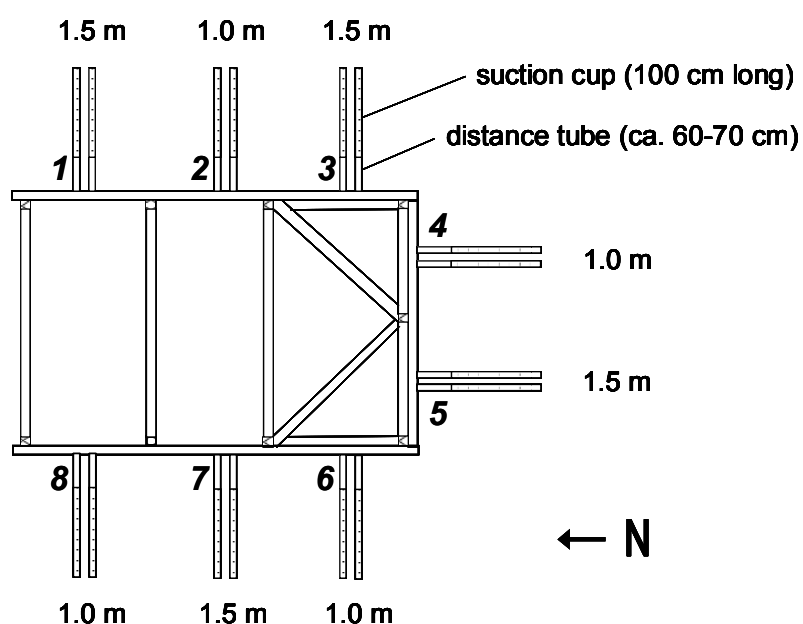


Fig. 1: Location and installation depth of the eight soil water samplers, each consisting of two suction cups. *Italic ciphers denote the numbering of the soil water samplers.*

Water Repellency and Dye Experiment

The intensive application of creosote and the tar crusts observed in the surface soil prompted the investigation of the soil's water repellency by means of the Water Drop Penetration Time (WDPT) test (Buczko et al., submitted). The WDPT test describes the persistence of the hydrophobicity (Doerr, 1998). Water drops are placed on the soil sample and the time it takes for complete infiltration is recorded. The WDPT indicates the breakdown of the water repellency. Usually classifications relate WDPT categories to hydrophobicity severity levels. The WDPT test was performed with air-dried soil samples taken along a 12 m transect as well as *in-situ* along a 12 m transect (Fig. 2). Thus, the laboratory experiments characterise the potential water repellency while the *in-situ* investigations determine the actual water repellency.

After the soil solution extraction had been completed in July 2003, a dye tracer experiment was conducted in order to analyse the flow characteristics in the upper two metres of the soil profile. The area above the installed suction cups was pre-irrigated with tap water at an average irrigation height of 100 mm within three days. Subsequently, the main infiltration experiment took place by irrigating 50 mm Brilliant Blue FCF solution (2 g L^{-1}) with watering cans. Three days later the soil water extraction system and the pit's encasings were removed and the suction cups were carefully pulled out. The remaining holes were filled with red gravel in order to mark the positions of the suction cups when excavating the side walls. Each side wall was cut into two vertical sections (Fig. 2) and photographed. Dye coverage maps were produced using image analysis. The dyed sections were calculated for vertical sections of 0.5 cm width. Coefficients of variation for all vertical sections were used as a measure for preferential flow.

Sampling of Groundwater

In May 2004 a groundwater monitoring well was installed directly south of the former location of the experimental plot (Fig. 2). The 2-inch in diameter well had a depth of 6.20 m. The lowermost three meters of the PVC casing were screened. At the time of installation the groundwater level was approximately 4.50 m below the surface. The groundwater flow at the experimental site originates

northeast and flows southwest with an incline of 3.3 ‰. Thus, the well was not situated directly downstream of the former experimental plot.

The well was sampled seven times between June and August 2004. For regular sampling, the sampling pump was lowered approx. 15 cm below the actual groundwater level. The low-flow bladder pump Sample Pro® with the Control Pack MP15 (QED Environmental Systems, USA) was used as the sampling pump. The pump was operated with four pump cycles per minute; the pump volume per cycle amounted to approximately 60 ml.

Two samples of 500 ml each were taken at each sampling date. The first sample was obtained immediately at the beginning of pumping, the second after 15 min of continuous pumping, thus checking the potential altering of the samples' composition. In addition, the composition of the groundwater as a function of pumping time (sampling after 0, 15, 30 and 60 min) and sampling depth (three different sampling depths) was investigated. Electrical conductivities and pH values were measured on-site with conventional electrodes. The groundwater samples were filtered (0.45 µm cellulose-acetate), stabilised with 1 Vol.-% nitric acid and analysed for As and Cr with graphite furnace atomic absorption spectroscopy (ZEEnit60, Analytik Jena, Germany).

For the period 15.05.-16.08.04 precipitation data (daily sums) from a meteorological station (Agrarian Meteorological Network Bavaria) located 7 km south-west of the experimental site was available.

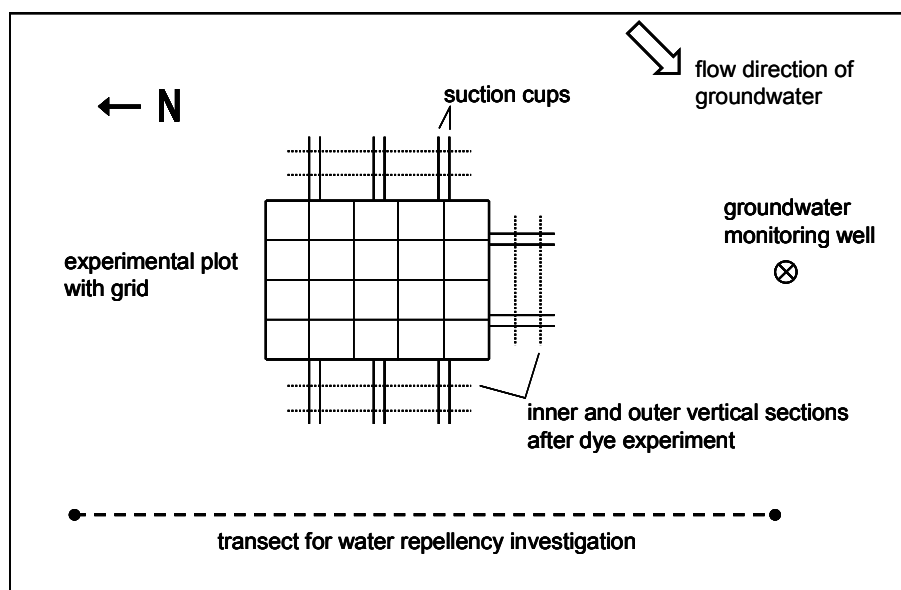


Fig. 2: Setup of the experimental plot; view from above (not to scale).

Results

Total Contents

Total Arsenic and chromium contents of the soil decreased with depth (Fig. 3). Three zones could be distinguished regarding arsenic: 0-6 cm with about 400 mg kg⁻¹, 6-65 cm with 80-100 mg kg⁻¹ and the subsoil 65-200 cm with contents of about 7.5 mg kg⁻¹. For chromium, the decrease was more gradual from layer to layer. Coefficients of variation in each layer were similarly high for the two elements (As: 31-101%, Cr: 14-126%). The variation of As contents was most pronounced in the Bs horizon,

between 30-65 cm, and in the layer 110-160 cm. For chromium, the variability at intermediate depths (6-65 cm) was higher than in either the surface layer or in the deeper soil.

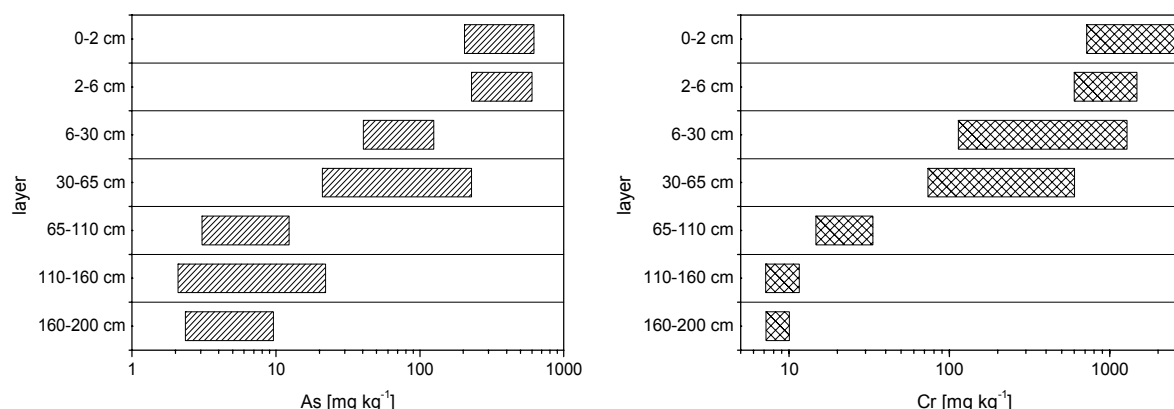


Fig. 3: Range of total arsenic and chromium concentrations as determined in the seven layers. Bars indicate minimum and maximum values.

Soil Solution

Precipitation and Leaching Rates

Between 01.10.2002 and 23.07.2003, cumulative precipitation amounted to 669 mm (Fig. 4). The year 2003 was – in contrast to 2002 - characterised by less frequent and less intensive rainfall. Spring 2003 was particularly dry. Potential evapotranspiration during the sampling period was estimated to be approximately 45% of the precipitation using the Haude approach (Foken, 2003, p. 150), with a factor for fallow land of 0.135. Actual evaporation was much lower, since the drying sand restricts evaporative flow. From a one-dimensional numerical simulation of the water budget with hydraulic properties for coarse sand, we estimate the net infiltration to be 85% of the precipitation.

The amount of soil solution collected by the suction cups was distinctly lower than net infiltration and ranged between 5.2 and 26.6 mm (Fig. 4). Calculations refer to the cross sectional area of the suction cups. Thus, collection efficiencies over the entire period ranged only between 1 and 5 % of precipitation. In accordance with rainfall, collected amounts of soil water in 2003 were markedly lower than in 2002. Variability between the sampled amounts of water was high, in particular during the first three months of operation. In 2003, collection efficiencies became more similar. Until the end of the sampling period under natural meteorological conditions, soil water sampler no. 2 collected the highest amount of soil solution. No. 1, 3, and 6 were in the medium range, and no. 4, 5, 7, and 8 had the lowest collection efficiencies (Fig. 4). Yields of no. 4 increased steadily towards summer 2003. In the course of the pre-irrigation for the dye experiment in July 2003, with very high infiltration rates, all soil water samplers showed an increase in the amount of extracted soil solution. This effect was most pronounced for no. 4, 6, and 7. Significantly, these samplers were the only ones that intercepted dyed water until the removal of the sampling system on 23.07.03.

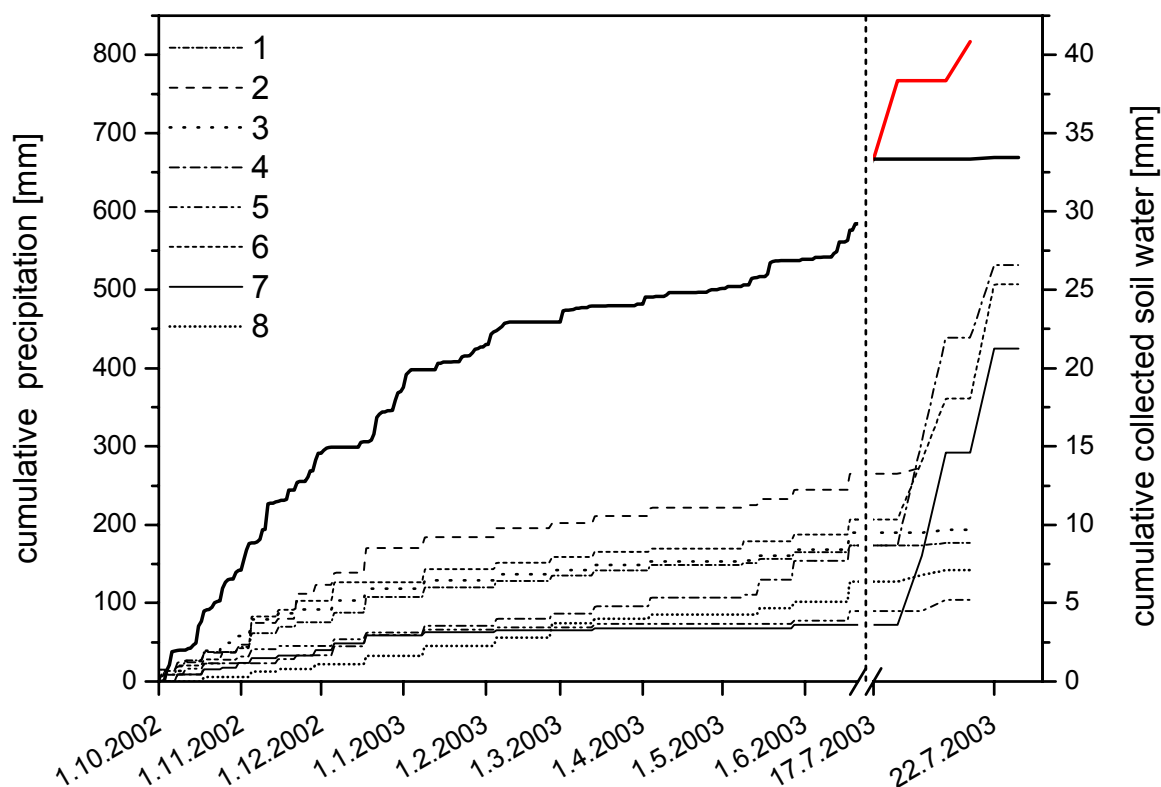


Fig. 4: Cumulative precipitation (daily sums, black bold curve) including irrigation height (150 mm, red bold curve) and cumulative soil water amount collected with the soil water samplers no. 1-8 at the experimental plot between 01.10.2002 and 23.07.2003. Vertical dashed line indicates time of dye experiment. Period after irrigation for dye tracer experiment expanded.

pH-Values and Electrical Conductivities

The pH values of the sampled water ranged mostly between 5 and 6.5, without significant spatial or temporal trends. Electrical conductivities varied from 50 to 350 $\mu\text{S cm}^{-1}$, with a trend towards an increase in summer 2003. During winter, conductivities in soil water extracted by samplers 2, 3, 4 and 6 were in a narrow range (70 – 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$) whereas electrical conductivities of samplers 5 and 7 were considerably higher at 100 – 200 $\mu\text{S cm}^{-1}$. The irrigation for the dye experiment in July was performed after a prolonged dry period and resulted in lower pH values and increased ion concentrations.

Arsenic and Chromium Concentrations

Arsenic concentrations in soil solution were subject to considerable spatial variability and covered a range of approximately three orders of magnitude (Fig. 5). Soil water samplers 2, 7, and 8 yielded low concentrations between 2 and 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Samplers 1 and 4 showed values around 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ whereas concentrations in samplers 3 and 5 ranged between 300 and 500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Sampler no. 6 displayed a remarkable temporal trend: Initial arsenic concentrations were as high as 600 to 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ but consistently decreased during the sampling period. Simultaneously, pH values rose from 5.5 to 6.5 (not shown). Temporal variability was significantly smaller. No systematic spatial or seasonal pattern could be detected. After the irrigation for the dye experiment, As concentrations increased considerably in all soil water samplers except for no. 7.

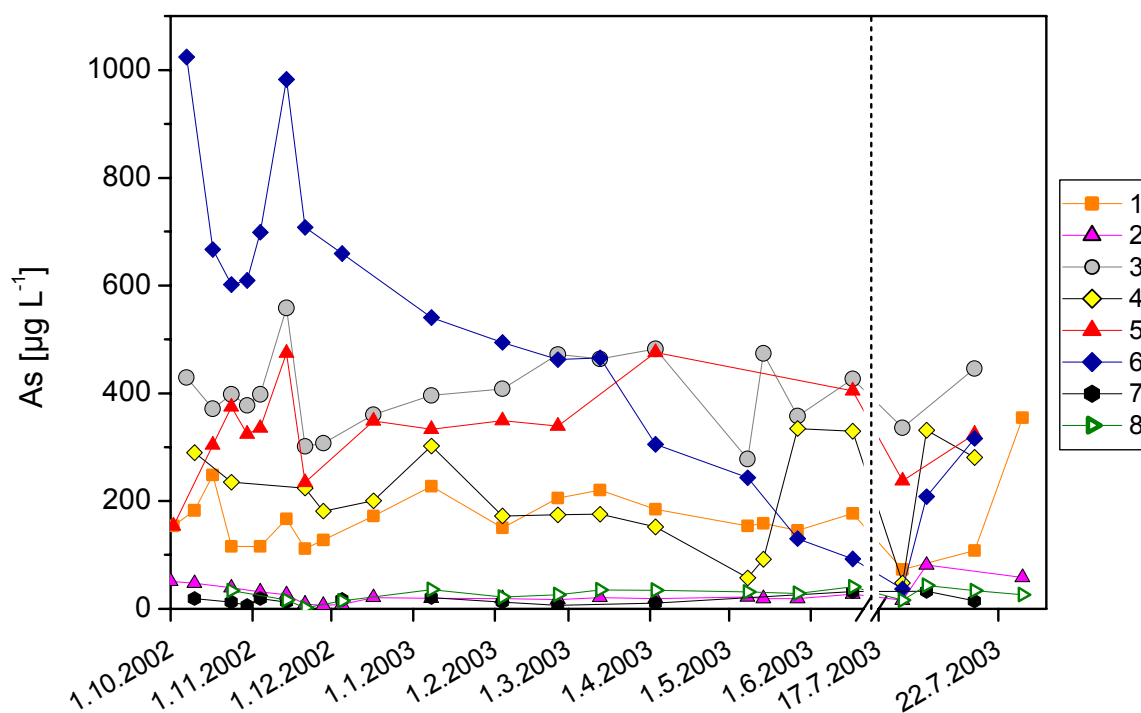


Fig. 5: Arsenic concentrations in soil solution extracted by soil water samplers no. 1-8 during sampling period October 2002 to July 2003. Period after irrigation for dye tracer experiment (17.07.-23.07.03) expanded.

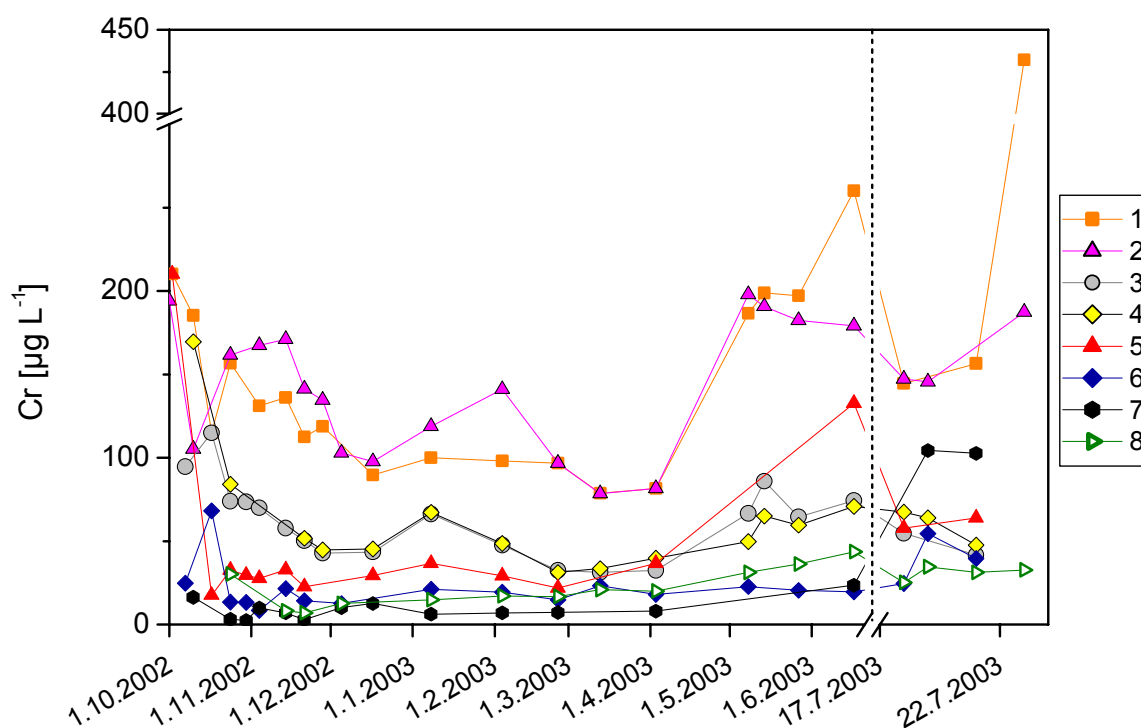


Fig. 6: Chromium concentrations in soil solution extracted by soil water samplers no. 1-8 during sampling period October 2002 to July 2003. Period after irrigation for dye tracer experiment (17.07.-23.07.03) expanded.

Chromium concentrations in soil solution are depicted in Figure 6. Spatial variability was again high, covering two orders of magnitude. Unlike arsenic, a distinct spatial grouping could be identified. Samplers no. 1 and 2 yielded the highest chromium concentrations, from 80 to 450 $\mu\text{g L}^{-1}$. Concentrations in no. 3 and 4 ranged between 30 and 85 $\mu\text{g L}^{-1}$. The third group, comprising soil water samplers 6, 7, and 8, did not show concentrations above 45 $\mu\text{g L}^{-1}$, except after the irrigation in July 2003. Note that samplers in a spatial neighbourhood had similar concentration levels, although they were not installed at the same depth. Further, a seasonal pattern was detectable: Chromium concentrations decreased during winter 2002/2003 and increased again towards summer. The temporal variability was less pronounced than the spatial variation. After the intense irrigation at the end of the sampling period, Cr concentrations jumped up in soil water samplers no. 1, 2, 6, and 7. No correlation of arsenic and chromium concentrations was observed.

Water Repellency and Dye Experiment

The Water Drop Penetration Time (WDPT) test displayed high actual as well as extreme potential water repellency (WDPT > 3600 s) for almost all surface soil samples. Spatial variability along the sampled transect was high down at the cm scale. In contrast almost all soil samples from 5 cm depth were wettable (WDPT < 5 s). The observed severe hydrophobicity is likely to have an influence on infiltration and flow patterns (Lipsius et al., 2004). Figure 7 exemplarily depicts the dye pattern where soil water samplers 2 and 3 had been installed (inner section, see Fig. 2) three days after tracer application. Infiltration into the surface soil did not occur as a uniform front and a breakthrough of the tracer into the subsoil could be observed only at a few locations. In this section, none of the suction cups appeared to intersect with a preferential flow pathway.

Images prepared for all three side walls, where suction cups had been installed, yielded similar results (Lipsius et al., 2004). Image processing showed that dyed sections of the photographed profiles (4x2 m and 3x2 m, respectively) ranged from 20 to 50 %. Variability regarding dyeing in the horizontal direction was high and clearly indicated the existence of preferential flow pathways.

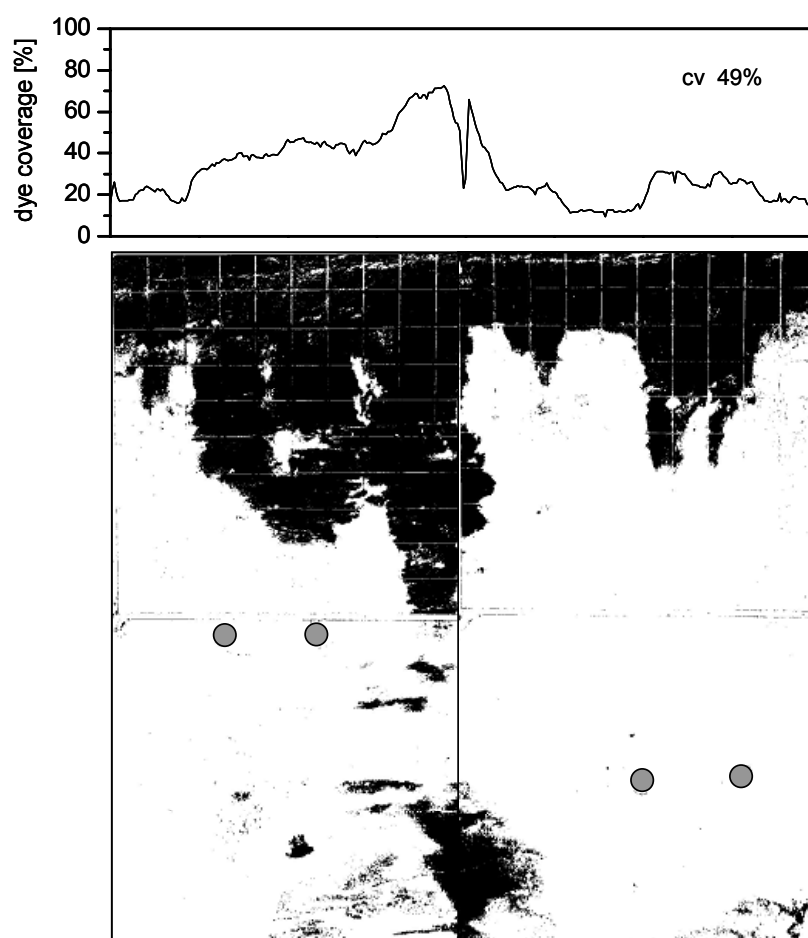


Fig. 7: Vertical profile (200 x 200 cm) after Brilliant Blue infiltration (processed image). Areas dyed with Brilliant Blue appear black. Grey dots mark former positions of soil water samplers no. 2 (left, 100 cm depth) and 3 (right, 150 cm depth). Graph above displays dye coverage in vertical direction and coefficient of variation of dye coverage for vertical 0.5 x 200 cm sections.

Arsenic and Chromium in Groundwater

During the period mid May to mid August 2004, cumulative precipitation amounted to 204 mm. There were dry periods (at least seven days without rainfall) at the end of May, at the end of June and particularly in late July and early August. The concentrations in the initial (0 min) and the delayed (15 min) samples differed only slightly in most cases and lacked a systematic trend. Therefore, results from chemical analyses of both samples were averaged (Table 1). Arsenic concentrations rarely exceeded $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Chromium concentrations increased during the sampling period; as of 13.07.04 they levelled off at approx. $300 \mu\text{g L}^{-1}$. Sampling from greater depth as well as an extended pumping time led to a rise in chromium concentrations whereas arsenic concentrations remained unaffected. The pH values varied from 4.1 to 5.7 and were approximately one pH unit below the values observed in the soil solution. Electrical conductivities ranged from 60 to $85 \mu\text{S cm}^{-1}$. Electrical conductivities increased with depth as well as with extended pumping time whereas no clear pH effects were detected. The lowest groundwater level coincided with the lowest pH value and the highest EC measured during the sampling campaign (sampling date 13.07.04). This effect was not reflected by As or Cr concentrations.

Table 1. Results of groundwater sampling.

Sampling date	Groundwater level below surface	pH	Electrical conductivity	As	Cr
	[m]		[$\mu\text{S cm}^{-1}$]	[$\mu\text{g L}^{-1}$]	
04.06.04	-	5.73	69	2.1	53
18.06.04	4.09	5.46	61	7.8	148
30.06.04	4.33	5.44	58	7.7	183
13.07.04	4.48	4.14	85	5.6	279
23.07.04	4.33	5.12	60	6.4	284
04.08.04	4.36	5.23	62	7.0	302
16.08.04	4.38	4.85	65	8.7	326
Variation of sampling depth on 23.07.04					
Sampling depth below groundwater level [cm]					
15		5.12	60	6.4	284
60		5.34	65	4.0	334
130		5.20	66	9.8	349
Variation of pumping time on 16.08.04					
Sampling after ... min					
0		5.01	63	11.1	298
15		4.74	67	6.3	354
30		4.86	67	6.4	382
60		5.11	69	6.0	386

Discussion

Representative sampling of the soil solution under the described site conditions in this study is a considerable technical challenge. The technique used in the present study to extract soil solution is novel and was developed for this project. Despite thorough testing and the careful installation the collected soil water amounts were considerably lower than expected. This could be due to several reasons:

- (1) Insufficient interface contact: During the disassembly of the soil solution extraction system it became obvious that some suction cups could be pulled out quite easily, indicating an insufficient sampler-soil interface contact. This observation was only made for just a few suction cups. The observation of low yields from soil water samplers 5 and 7 accompanied by high electrical conductivities in the soil solution suggests that low leaching rates may be ascribed rather to a low flow situation in these zones than to insufficient interface sampler-soil contact.
- (2) Applied suction was inadequate: Preliminary numerical simulations with hydraulic characteristics representative of the study site had demonstrated that matric potentials at a depth of 100 to 150 cm would vary in a narrow range from -70 to -130 mbar throughout the year. Thus, the vacuum of -200 mbar applied at the suction cups sufficed to extract soil water.

- (3) Heterogeneity of water flow: The dye experiment revealed the existence of preferential flow pathways. If a suction cup installed did not meet a preferential flow pathway, collected soil water amounts would only be low in volume since unsaturated lateral water transport in coarse soils is an ineffective process on level terrain.

In summary, we deem the extraction technique applied in this study an appropriate alternative to traditional extraction techniques. Further testing is currently being undertaken.

The arsenic and chromium contents in the solid phase showed that element distribution varied on a small scale. Minimum and maximum contents within a single layer differed at the most by an order of magnitude. Variation of chromium distribution in the solid phase tended to decrease with depth whereas this increase was not the case for arsenic. Due to a lack of comparable studies we cannot judge whether the variability in terms of element distribution was extraordinary high or within the range to be expected in a complex heterogeneous medium like soil.

One of the most striking results of this study was the high spatial variability of concentrations in the soil solution, which spanned three orders of magnitude for As and two orders of magnitude for Cr. Despite the large size of the suction devices (100 cm), the spatial variability was much more pronounced than the temporal. Figure 8 displays for each soil water sampler the mean concentration of arsenic and chromium, averaged over the entire sampling period except during the dye experiment. Obviously, no correlation exists between arsenic and chromium concentrations. The figure indicates that the soil water samplers exhibiting the highest chromium concentrations (no. 1 and 2) were showing relatively low arsenic concentrations. Soil water sampler 6 with very high arsenic concentrations exhibited only low chromium concentrations. Arsenic and chromium concentrations in soil solution were neither correlated with electrical conductivity nor with the amount of extracted soil water. For electrical conductivity no correlation with extracted soil water amount or a spatial pattern could be established.

The temporal variability of concentrations expressed as a coefficient of variation for each soil water sampler ranged from 18% to 52% for As (soil water sampler no. 6 unaccounted for due to the strong temporal trend) and 26% to 70% for Cr. The spatial variability calculated by averaging the temporal means was considerably higher with 95% for As and 86% for Cr. A comparison of solid phase and soil solution concentrations for the layers where suction cups had been installed (layer 65-110 cm and 110-160 cm) demonstrates that the total contents of chromium were less variable ($cv = 36\%$ and 20% , respectively) than the chromium concentrations in soil solution ($cv = 97\%$ and 89% , respectively). This variation is not true for arsenic; coefficients of variation are in similar ranges and do not show a consistent trend with depth. A low temporal variation of arsenic and chromium concentrations in soil water was observed in several studies. Wenzel et al. (2002) extracted soil solutions over a period of 6-17 months at five sites known for their arsenic loading. Fluctuations over time were moderate and a seasonal pattern could not be detected. The concentrations varied with depth and the spatial variability was not evaluated due to a lack of replicates. Andersen et al. (1996) collected soil solution at a CCA-contaminated site during several rainfall events. Due to the much higher arsenic and chromium contents in the solid matrix, concentrations measured in the soil solution were considerably higher than in this study presented. The soil water sampler installed at a former drip pad at 15 cm depth showed minor temporal variations in arsenic and chromium concentrations. The results of Andersen et al. (1996) demonstrate the high mobility of CCA compounds in soil which coincides well with our observations.

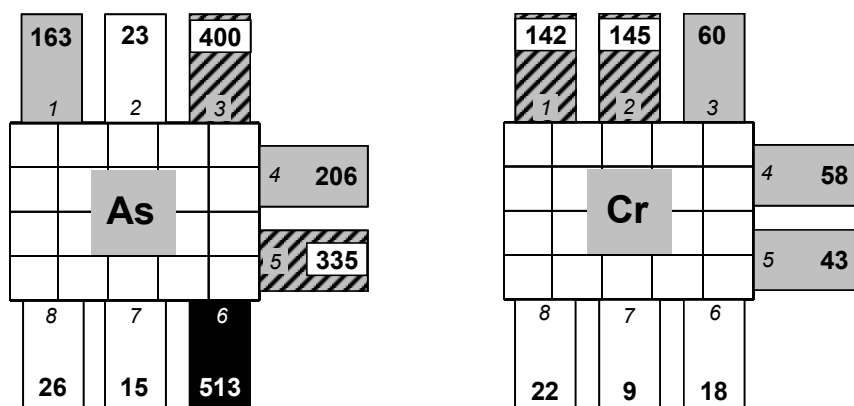


Fig. 8: Classification of average concentrations of arsenic and chromium (bold, in $\mu\text{g L}^{-1}$) for soil water samplers no. 1-8. Colours indicate classes of low (white), medium (grey), high (hatched) and very high (black) concentrations. Classes for As and Cr are not identical.

Interestingly, soil water concentrations did not reflect installation depths. Based on the results it is not possible to deduce that concentrations in deeper layers were either higher or lower. This result indicates that there is apparently no clear concentration gradient concurrent with depth and implies the absence of a uniform solute front. It further suggests that transport, at least in the mobile fractions of the subsoil, has surpassed the installation depths of the suction devices, indicating a high mobility of both chromium and arsenic.

Our study reveals that – despite the high technical input used – a “concentration typical for this site” could not be derived for As and Cr in the soil solution. It was only possible to define broad concentration ranges. This variability is probably due to the water-repellency of the surface soil and its impact on the flow regime. The hydrophobicity of the soil was restricted to the first few centimetres and seldom went deeper than 5 cm. It can be safely assumed that the hydrophobicity was caused by creosote and its degradation products which had accumulated in the surface layer. Severe water repellency on crude-oil contaminated soils has been reported by Quyum et al. (2002) and Roy et al. (1999 and 2003), amongst many others.

Preferential flow can prevail even in unstructured soils when unstable wetting fronts form (De Rooij, 2000). The flow is then termed “fingering flow” or “unstable flow”. Fingering flow has often been observed in soils with water-repellent surface layers (Bauters et al., 1998; Clothier et al., 2000; Dekker and Ritsema, 1995; Ritsema et al., 1997). Infiltration only occurs in slightly hydrophobic or wettable spots on the surface. Thus infiltrating rain is directed towards the more hydrophilic zones. This lateral flow is called “distribution flow” (Ritsema et al., 1993; Flüher et al., 1996). Hysteresis causes the flow fingers to be slightly wetter than the surrounding soil even after prolonged dry periods. Thus, the fingers exhibit a higher unsaturated hydraulic conductivity and will conduct most of the flow at the next infiltration event. In the course of time, hydrophobic substances will be leached from the fingers, which will further intensify the preferential flow through the fingers, leading to a persistent spatial pattern (Ritsema and Dekker, 1998; Ritsema and Dekker, 1996; Ritsema et al., 1996).

The actual flow pattern following infiltration depends on the initial water content of the soil because the actual water-repellency varies with water content. Below a characteristic “critical soil water content” the soil material is actually water-repellent (Dekker and Ritsema, 1994). The finger formation is particularly pronounced if the soil is initially dry whereas a very moist hydrophobic soil does not favour wetting front instability upon infiltration (Bauters et al., 2000). Thus, actual water-repellency which governs the extent of preferential flow is subject to temporal variations as well (Ritsema et al.,

1997) and means that water-repellency in soils induces not only spatial but also temporal variability of water flow and solute transport.

Williams et al. (2003) reported a correlation between irrigation depth and the development of preferential flow patterns. Some flow paths were activated only after infiltration with high intensity (corresponding to intense rain events). This effect was also observed during our dye experiment. Soil water samplers no. 4, 6, and 7 showed the most pronounced increase in extracted soil water amounts after the irrigation and had been characterised by only low to medium collection efficiencies during the prior regular sampling period. Obviously water-conducting flow paths in “normal” meteorological periods were not identical to those after intense infiltration. Intense irrigation probably caused a breakdown of hydrophobicity, thus altering flow characteristics. This breakdown could be an explanation for the increase of arsenic and chromium concentrations observed after irrigation during the dye experiment. Concentrations rose since soil pores rarely leached conducted water. Compared to frequently percolated pores the surfaces of these pores were less depleted of Cr and As, although the rise in concentrations did not likewise affect As and Cr. Arsenic concentrations increased in nearly all soil water samplers by a factor of 1.3 to 8 indicating a large leachable As pool in the entire soil zone. Concentrations above $300 \mu\text{g L}^{-1}$ were reached in five soil water samplers. Thus, even relatively small changes in percolation rates led to a rise in release of As. In contrast, only four soil water samplers responded to the intense infiltration with increasing Cr concentrations. Among these were soil water samplers no. 1 and 2 which had delivered high Cr concentrations and high and medium yields of extracted water amounts, respectively, during the regular sampling period, as well as no. 6 and 7 which had featured low Cr concentrations and medium or low collection efficiencies, respectively.

Even though the groundwater monitoring was carried out one year after termination of the soil solution extraction we assume that, owing to the age and high persistence of the contamination, element concentrations and distributions had not fundamentally changed. Despite high concentrations of both elements in the solid matrix as well as in the soil water, only high concentrations of chromium were detected in the groundwater. Arsenic seems to be retained in the soil more strongly than Cr although As concentrations in the soil solution were significant. It appears that the soil water sampled with the suction cups at depths of 100 cm and 150 cm, respectively, may reflect to some extent upon the chemical composition of soil water entering the groundwater, but cannot be used to deduce effective charges. This disparity indicates a considerable difference between flux-averaged and volume-averaged concentrations at sites with heterogeneous flow regimes in the unsaturated zone.

Conclusions

The pronounced mobility of arsenic and chromium, particularly in subsoil layers, which had been revealed in laboratory batch tests was verified by concentrations measured in the *in-situ* soil solution. The concentrations showed a distinct spatial variability. This variability was caused by the severe water-repellency of the surface soil, which had developed due to the use of creosote preservatives and which induced the preferential flow of water. Despite high As concentrations in the soil water, only low arsenic concentrations were detected in the groundwater at depths of 4.5 to 5 m. High chromium concentrations in the groundwater, however, illustrate the ongoing hazard for the groundwater more than ten years after the drip pad had become non-operational.

Our study indicates that the sampling of soil water in soils with strong preferential flow patterns is not adequate for assessing the chemical composition of groundwater. Soil solution extracted in the vadose zone by suction cups might not represent soil water migrating into the groundwater. In these cases the

long-term monitoring of groundwater concentrations is the best option for a reliable groundwater risk assessment. Furthermore, the occurrence of fingered flow due to the water-repellency of the surface soil prevents the percolation of extensive soils zones and, thus, the leaching of contaminants which have accumulated in these zones.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Dr Uwe Buczko and Matthias Singer for installing and maintaining the soil water extraction system and Dr Winfrid Gade for his assistance in installing the groundwater monitoring well. Thanks go to Chris Tarn for helping to improve the quality of this text. This research was funded by the Bavarian State Department of Environment (contract no. 55-8740.1-2000/BT).

References

- Allinson, G., Turoczy, N.J., Kelsall, Y., Allinson, M., Stagnitti, F., Lloyd-Smith, J. and Nishikawa, M., 2000. Mobility of the constituents of chromated copper arsenate in a shallow sandy soil. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 43(1): 149-156.
- Andersen, S., Rasmussen, G., Snilsberg, P., Amundsen, C.E. and Westby, T., 1996. Assessing toxicity and mobilisation of impregnation salts at a contaminated site. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 354(5-6): 676-680.
- Barbee, G.C. and Brown, K.W., 1986. Comparison between Suction and Free-Drainage Soil Solution Samplers. *Soil Science*, 141(2): 149-154.
- Bauters, T.W.J., DiCarlo, D.A., Steenhuis, T.S. and Parlange, J.-Y., 2000. Soil water content dependent wetting front characteristics in sands. *Journal of Hydrology*, 231-232: 244-254.
- Bauters, T.W.J., DiCarlo, D.A., Steenhuis, T.S. and Parlange, J.Y., 1998. Preferential flow in water-repellent sands. *Soil Science Society of America Journal*, 62(5): 1185-1190.
- Boll, J., Steenhuis, T.S. and Selker, J.S., 1992. Fiberglass Wicks for Sampling of Water and Solutes in the Vadose Zone. *Soil Science Society of America Journal*, 56(3): 701-707.
- Brandi-Dohrn, F.M., Dick, R.P., Hess, M. and Selker, J.S., 1996. Field evaluation of passive capillary samplers. *Soil Science Society of America Journal*, 60(6): 1705-1713.
- Buczko, U., Bens, O. and Durner, W.. Spatial and temporal variability of water repellency in a sandy soil contaminated with tar oil and heavy metals. *Journal of Contaminant Hydrology*, submitted.
- Carey, P. L., Bidwell, V.J. and McLaren, R.G., 2002. Chromium(VI) leaching from large undisturbed soil lysimeters following application of a simulated copper-chromium-arsenic (CCA) timber preservative. *Australian Journal of Soil Research* 40(2): 351-365.
- Clothier, B.E., Vogeler, I. and Magesan, G.N., 2000. The breakdown of water repellency and solute transport through a hydrophobic soil. *Journal of Hydrology*, 231-232: 255-264.
- De Rooij, G.H., 2000. Modeling fingered flow of water in soils owing to wetting front instability: a review. *Journal of Hydrology*, 231-232: 277-294.
- Dekker, L.W. and Ritsema, C.J., 1994. How Water Moves in a Water Repellent Sandy Soil .1. Potential and Actual Water Repellency. *Water Resources Research*, 30(9): 2507-2517.
- Dekker, L.W. and Ritsema, C.J., 1995. Finger-Like Wetting Patterns in 2 Water-Repellent Loam Soils. *Journal of Environmental Quality*, 24(2): 324-333.

- Doerr, S.H., 1998. On standardizing the 'water drop penetration time' and the 'molarity of an ethanol droplet' techniques to classify soil hydrophobicity: A case study using medium textured soils. *Earth Surface Processes and Landforms*, 23(7): 663-668.
- European Commission, 2003. Commission Directive 2003/2/EC of 6 January 2003 relating to restrictions on the marketing and use of arsenic (tenth adaptation to technical progress to Council Directive 76/769/EEC). Official Journal of the European Communities, Brussels.
- Flühler, H., Durner, W. and Flury, M., 1996. Lateral solute mixing processes - A key for understanding field-scale transport of water and solutes. *Geoderma*, 70(2-4): 165-183.
- Foken, T., 2003. *Angewandte Meteorologie*. Springer-Verlag, Berlin.
- Gee, G.W., A.L. Ward, T.G. Caldwell, and J.C. Ritter, 2002. A vadose zone water fluxmeter with divergence control, *Water Resources Research*, 38(8), 10.1029/2001WR000816.
- Gee, G.W., Z. F. Zhang, and A. L. Ward, 2003. A modified vadose zone fluxmeter with solution collection capability. *Vadose Zone J.* 2(4): 627-632.
- Grossmann, J. and Udluft, P., 1991. The Extraction of Soil-Water by the Suction-Cup Method - a Review. *Journal of Soil Science*, 42(1): 83-93.
- Hendershot, W.H. and Courchesne, F., 1991. Comparison of Soil Solution Chemistry in Zero Tension and Ceramic-Cup Tension Lysimeters. *Journal of Soil Science*, 42(4): 577-583.
- Hopp, L. and Peiffer, S. The Applicability of Batch Tests for Assessing the Mobility of Arsenic and Chromium. *Vom Wasser*, submitted.
- Humphrey, D. G., 2002: "The chemistry of chromated copper arsenate wood preservatives." *Reviews in Inorganic Chemistry* 22(1): 1-40.
- Jemison, J.M. and Fox, R.H., 1992. Estimation of Zero-Tension Pan Lysimeter Collection Efficiency. *Soil Science*, 154(2): 85-94.
- Lindberg, J., Sterneland, J., Johansson, P.O. and Gustafsson, J.P., 1997. Spodic material for in situ treatment of arsenic in ground water. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 17(4): 125-130.
- Lipsius, K., Mooney, S.J., Durner, W., 2004. Analysis of contaminant fluxes in a water repellent sandy soil., *Proceedings of the EUROSIL 2004 Conference*, Freiburg/Germany. 4-12 September 2004. http://kuk.uni-freiburg.de/hosted/eurosoil2004/full_papers/id421_Lipsius_full.pdf, verified 14 April 2005.
- Louie, M.J., Shelby, P.M., Smesrud, J.S., Gatchell, L.O. and Selker, J.S., 2000. Field evaluation of passive capillary samplers for estimating groundwater recharge. *Water Resources Research*, 36(9): 2407-2416.
- Magid, J. and Christensen, N., 1993. Soil Solution Sampled with and without Tension in Arable and Heathland Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 57(6): 1463-1469.
- Quyum, A., Achari, G. and Goodman, R.H., 2002. Effect of wetting and drying and dilution on moisture migration through oil contaminated hydrophobic soils. *Science of the Total Environment*, 296(1-3): 77-87.
- Ritsema, C.J. and Dekker, L.W., 1996. Water repellency and its role in forming preferred flow paths in soils. *Australian Journal of Soil Research*, 34(4): 475-487.
- Ritsema, C.J. and Dekker, L.W., 1998. Three-dimensional patterns of moisture, water repellency, bromide and pH in a sandy soil. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31(3-4): 295-313.
- Ritsema, C.J., Dekker, L.W. and Heijs, A.W.J., 1997. Three-dimensional, fingered flow patterns in a water repellent sandy field soil. *Soil Science*, 162(2): 79-90.
- Ritsema, C.J., Dekker, L.W., Hendrickx, J.M.H. and Hamminga, W., 1993. Preferential Flow Mecha-

- nism in a Water Repellent Sandy Soil. *Water Resources Research*, 29(7): 2183-2193.
- Ritsema, C.J., Steenhuis, T.S., Parlange, J.Y. and Dekker, L.W., 1996. Predicted and observed finger diameters in field soils. *Geoderma*, 70(2-4): 185-196.
- Roy, J.L., McGill, W.B. and Rawluk, M.D., 1999. Petroleum residues as water-repellent substances in weathered nonwetable oil-contaminated soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 79(2): 367-380.
- Roy, J.L., McGill, W.B., Lowen, H.A. and Johnson, R.L., 2003. Relationship between water repellency and native and petroleum-derived organic carbon in soils. *Journal of Environmental Quality*, 32(2): 583-590.
- U.S. EPA, 2002. Manufacturers to Use New Wood Preservatives, Replacing Most Residential Uses of CCA. Published February 12, 2002. <http://www.epa.gov/oppad001/reregistration/cca/>.
- VADEQ, 2004. Rentokil (Virginia Wood Preserving), Henrico County, Virginia. Superfund Program Site Fact Sheet. Virginia Department of Environmental Quality, USA. <http://www.deq.virginia.gov/waste/pdf/superfund/ren.pdf>.
- Wenzel, W.W., Brandstetter, A., Wutte, H., Lombi, E., Prohaska, T., Stingeder, G. and Adriano, D. C., 2002. Arsenic in field-collected soil solutions and extracts of contaminated soils and its implication to soil standards. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 165(2): 221-228.
- Wenzel, W.W., Sletten, R.S., Brandstetter, A., Wieshammer, G. and Stingeder, G., 1997. Adsorption of trace metals by tension lysimeters: Nylon membrane vs. porous ceramic cup. *Journal of Environmental Quality*, 26(5): 1430-1434.
- Williams, A.G., Dowd, J.F., Scholefield, D., Holden, N.M. and Deeks, L.K., 2003. Preferential flow variability in a well-structured soil. *Soil Science Society of America Journal*, 67(4): 1272-1281.
- Wilson, N., 1995. *Soil Water and Ground Water Sampling*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 188 pp.
- Zhu, Y., Fox, R.H. and Toth, J.D., 2002. Leachate collection efficiency of zero-tension pan and passive capillary fiberglass wick lysimeters. *Soil Science Society of America Journal*, 66(1): 37-43.

F Auswirkung einer hydrophoben Bodenoberfläche auf den Stofftransport im Boden

Luisa Hopp ^{a*}, Uwe Buczko ^a, Wolfgang Durner ^b und Stefan Peiffer ^a

^a Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth

^b Abteilung Bodenkunde und Bodenphysik, Institut für Geoökologie, Technische Universität Braunschweig, Langer Kamp 19c, 38106 Braunschweig

Präsentiert als Poster auf der EGU General Assembly 2004, Nizza

Kurzfassung

Untersuchungen von Boden und Sickerwasser an einem mit Holzschutzmitteln belasteten Standort hatten räumlich stark variable Konzentrationen an Arsen und Chrom sowohl in der Festphase als auch in der Bodenlösung ergeben. Der untersuchte Boden zeichnete sich durch eine ausgeprägte Hydrophobizität an der Oberfläche und dadurch hervorgerufenen präferenziellen Fluss aus. Simulationen des Wasserflusses und des Stofftransports über einen Zeitraum von 35 Jahren mit einem numerischen Modell (Hydrus-2D) sollten klären, welche Konsequenzen das präferenzielle Fließgeschehen für die Verteilung der eingetragenen Schadstoffe in der Festphase, für Sickerwasserkonzentrationen und für die Verlagerung von Stoffmengen hatte. Solange der Eintrag anhält, werden aus einem Bodenprofil mit präferenziellem Fluss höhere Stoffmengen ausgetragen als aus einem homogenen Vergleichsprofil. Nach Ende des Stoffeintrags und nachdem die bevorzugten Fließbahnen ausgewaschen sind, sinken die ausgetragenen Stoffmengen stark ab. Der präferenzielle Fluss führt während der Eintragsphase dazu, dass weite Bodenbereiche umflossen werden und nicht für die Stoffretention genutzt werden können, während in der Austragsphase aus dem gleichen Grund belastete Bodenbereiche wirksam vor einer Durchströmung und damit Auswaschung geschützt werden. Die räumliche Variabilität der Festphasengehalte und der Sickerwasserkonzentrationen kann mit dem präferenziellen Fluss erklärt werden. An einem derartigen Standort wird eine repräsentative Beprobung von Sickerwasser erheblich erschwert.

Schlagwörter: Arsen, Chrom, Sickerwasser, präferenzieller Fluss, Modellierung

Einleitung

An einem durch den Eintrag von Holzschutzmitteln stark mit Arsen, Chrom und PAK belasteten Standort wurden Stoffgehalte im Boden und Sickerwasserkonzentrationen untersucht (Hopp und Peiffer, eingereicht; Hopp et al., eingereicht). Dabei stellte sich heraus, dass aufgrund der Anreicherung von PAK in den oberflächennahen Schichten diese eine ausgeprägte Hydrophobizität aufwiesen. Ein Infiltrationsexperiment mit einem Farbtracer zeigte eine heterogene Anordnung von Fließpfaden mit

* Korrespondenzautor

präferenziellem Fluss (Lipsius, 2004). In hydrophoben Böden ist oftmals präferenzieller Fluss beobachtet worden (Bauters et al., 1998; Clothier et al., 2000; Ritsema and Dekker, 1996). Wasser abweisende Bodenoberflächen können auch in homogenen, sandigen Substraten eine instabile Infiltrationsfront hervorrufen, die in der Ausbildung präferenzieller Fließwege, auch „Fingered flow“ genannt, resultiert (De Rooij, 2000). In dem Bodenprofil am Versuchsstandort wurden zum einen eine räumlich variable Verteilung der Chrom- und Arsengehalte in der Festphase und zum anderen räumlich ebenfalls sehr variable Sickerwasserkonzentrationen festgestellt. Simulationen des reaktiven Stofftransports mit einem numerischen zweidimensionalen Transportmodell dienten der Untersuchung folgender Fragestellungen:

1. Welche Konsequenzen ergeben sich für das Austragsverhalten des Stoffes?
2. Welchen Einfluss hat das durch die hydrophobe Bodenoberfläche hervorgerufene Fließmuster auf die Stoffverteilung in der Festphase und auf die Lösungskonzentrationen?

Die Auswirkungen präferenzieller Fließcharakteristiken auf die Stoffverlagerung sind im Zusammenhang mit Pestiziden intensiv untersucht worden. In zahlreichen Feldstudien wurde nachgewiesen, dass viele der als Pestizide eingesetzten organischen Substanzen trotz ausgeprägter Sorption im Boden durch präferenziellen Fluss in größere Tiefen verlagert werden können (z.B. Jury et al., 1986; Kladiwko et al., 1991; Shipitalo and Edwards, 1996; Scorza et al., 2004).

In der vorliegenden Studie stellte die Realisierung des durch die hydrophobe Eigenschaft induzierten präferenziellen Fließgeschehens eine besondere Herausforderung dar. Dabei ging es in erster Linie um eine Nachbildung der makroskopischen Fließmuster, die durch das Farbtracer-Experiment identifiziert wurden, um die oben genannten Fragestellungen zu beantworten. Es wurde nicht angestrebt, die Entstehung von Fließfingern auf physikalischer Ebene im Modell zu simulieren, z.B. durch Implementierung von Hysterese oder Verwendung unterschiedlicher Parametrisierungen der Leitfähigkeitsfunktion für hydrophile und hydrophobe Bodenzonen (Nieber et al., 2000).

Material und Methoden

Standortcharakterisierung

Die Untersuchungen wurden auf einem ehemaligen Lagerplatz für frisch imprägniertes Holz durchgeführt, der etwa 70 Jahre in Benutzung war. Als Holzschutzmittel kamen überwiegend chromhaltige Salze (z.B. Chrom-Kupfer-Arsen) und Steinkohlenteeröl-Destillate zum Einsatz. Die Kontamination des Bodens resultierte aus direktem Abtropfen überschüssiger Holzschutzmittelmengen bzw. aus der Auswaschung noch nicht im Holz fixierter Anteile mit dem Niederschlag. Der Eintrag erfolgte relativ stetig und flächig. Eine Vollanalyse im Rahmen einer Vorerkundung erbrachte PAK-Feststoffgehalte (Summe der 16 U.S.-EPA PAK) im Boden von 335 mg kg^{-1} in der Schicht 0 – 50 cm und wesentlich geringere Gehalte zwischen $0,35$ und $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$ in 50 – 200 cm Tiefe. An der Bodenoberfläche hatten sich teilweise Teerkrusten herausgebildet.

Bei dem Boden am Untersuchungsstandort handelte es sich um einen Podsol aus mittel- bis grobkörnigem Flugsand im Einzelkorngefüge. Lediglich in einer Tiefe von 30 - 65 cm kamen ortsteinähnliche Verhärtungen vor. Der Anteil der Schluff- und Tonfraktion blieb im gesamten Profil unterhalb von einem Prozent. Die Lagerungsdichten nahmen mit der Tiefe zu und lagen zwischen $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ und

1,7 g cm⁻³ (Durner et al., 2002).

Auf dem Lagerplatz wurde ein Messfeld mit den Abmessungen 2,8 x 4,0 m² abgesteckt und in ein Raster mit 20 Teilfeldern unterteilt. Das Bodenprofil wurde bis in eine Tiefe von 200 cm beprobt; dabei wurden sieben Schichten unterschieden. Um die räumliche Variabilität der Stoffverteilung in der Festphase abschätzen zu können, wurden pro Schicht fünf Rasterteilfelder zufällig ausgewählt und Proben genommen. In diesen Proben wurden im Königswasseraufschluss (DIN EN 13346, 2001) die Gesamtgehalte an Arsen und Chrom ermittelt (Abb. 1). Die Gesamtgehalte nahmen im Profil von oben nach unten ab und wiesen eine ausgeprägte Variabilität auf (Variationskoeffizienten: As 31 - 101%, Cr 14 - 126%).

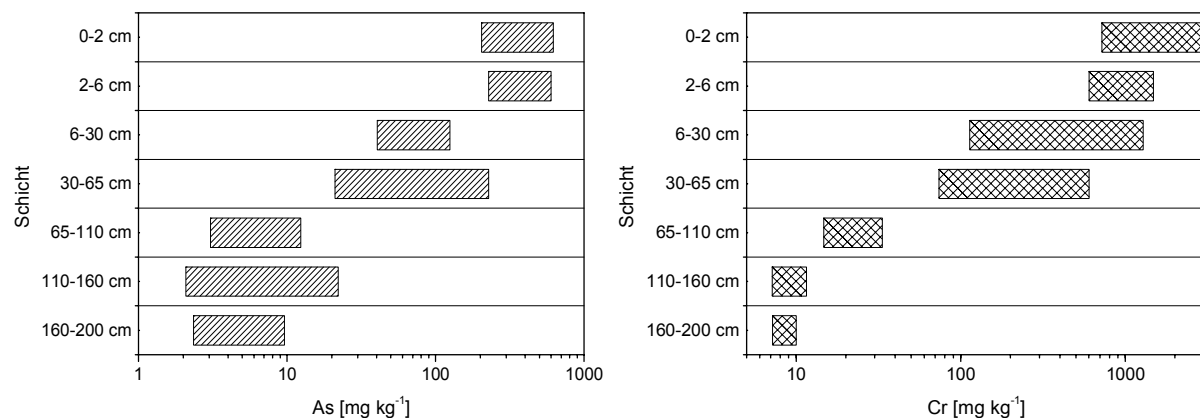


Abb. 1: Räumliche Variabilität der Gesamtgehalte an Arsen und Chrom im beprobten Profil. Balken geben Minimum- und Maximumwerte aus den fünf Königswasseraufschlüssen pro Schicht an.

An acht um das Messfeld herum verteilten Stellen wurden in 100 cm und in 150 cm Tiefe Sickerwassersammler waagrecht in den Boden eingebaut. Das Sickerwasser wurde über einen Zeitraum von 10 Monaten kontinuierlich beprobt. Technik und Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchung wurden detailliert in Hopp et al. (eingereicht) beschrieben.

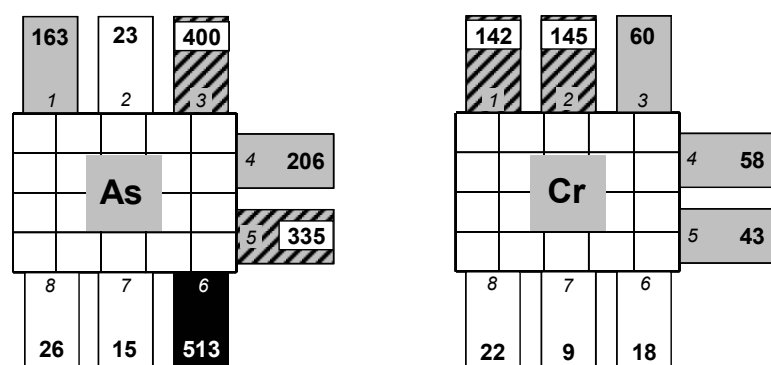


Abb. 2: Räumliche Variabilität der mittleren Sickerwasserkonzentrationen (fett, in µg L⁻¹) der acht Sickerwassersammler (kursive Ziffern; ungerade: 150 cm Beprobungstiefe, gerade: 100 cm). Einordnung in Klassen von niedrig (weiß), mittel (grau), hoch (schraffiert) und sehr hoch (schwarz). Klasseneinteilung unterschiedlich für As und Cr.

Die über den Beprobungszeitraum gemittelten Konzentrationen an Arsen und Chrom der einzelnen Sickerwassersammler sind in Abbildung 2 dargestellt. Die räumliche Variabilität war – im Gegensatz zur zeitlichen – sehr hoch und betrug an einzelnen Beprobungsterminen bis zu drei Größenordnungen. Es konnte keine für diesen Standort typische Sickerwasserkonzentration für Arsen oder Chrom abge-

leitet werden.

Die Untersuchung der hydrophoben Bodeneigenschaften entlang eines horizontalen, 12 m langen Transekts zeigte, dass in den obersten fünf Zentimetern an den meisten Stellen eine extreme Hydrophobizität herrschte (Buczko et al., eingereicht). Ein nach Abbau der Sickerwassersammelanlage durchgeführter Farbtracer-Infiltrationsversuch (Lipsius, 2004) belegte die Existenz ausgeprägter präferenzierter Fließpfade (Abb. 3), die höchstwahrscheinlich durch die Wasser abweisende Bodenoberfläche induziert werden.

Die Entstehung der gegenwärtigen Belastungssituation wird wie folgt angenommen: Zu Beginn der Nutzung des Lagerplatzes erfolgte der Eintrag der Holzschutzmittel in den unbelasteten Sandboden. Durch das Einzelkorngefüge waren die Voraussetzungen für eine relativ gleichmäßige Stoffverteilung gegeben. Im Laufe der Zeit reicherten sich Teeröle in den oberflächennahen Bodenschichten an, es entwickelte sich eine hydrophobe Charakteristik. Die Hydrophobizität bewirkte die Ausbildung präferenzierter Fließwege. Dadurch änderten sich die Bedingungen für den Eintrag und den Transport von Stoffen. Vor mehr als zehn Jahren wurde die Nutzung aufgegeben, seitdem tritt nur noch ein Austrag von Stoffen auf. Der Boden ist nach wie vor hydrophob. Es kann allerdings keine Aussage darüber getroffen werden, wie lange es dauerte, bis sich eine ausgeprägte Hydrophobizität entwickelte, und wie stabil die induzierten Fließpfade waren. Experimentelle Untersuchungen von „Fingered flow“, auch in hydrophoben Böden, haben gezeigt, dass Fließfinger aufgrund der Hysterese der bodenhydraulischen Retentionsfunktion eine hohe Persistenz aufweisen (Glass et al., 1989; Ritsema et al., 1996; Ritsema and Dekker, 1996).

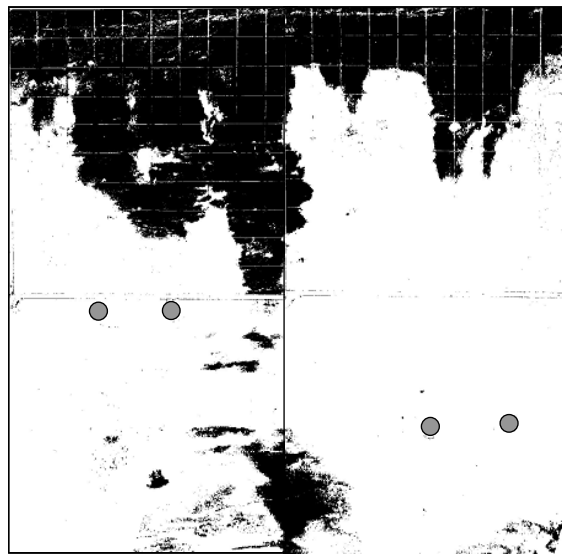


Abb. 3: Vertikalprofil 200 x 200 cm nach Infiltration des Farbtracers (nach Bildverarbeitung). Gefärbte Flächen erscheinen schwarz. Graue Punkte markieren die ehemalige Position von zwei Sickerwassersammlern (links in 100 cm, rechts in 150 cm Tiefe).

Modellierung

Ansatz

Um die Auswirkungen einer hydrophoben Bodenoberfläche auf die Verteilung und die Verlagerung von Stoffen zu untersuchen, wurden der Wasserfluss und der Stofftransport mit dem Finite-Elemente-Modell Hydrus-2D (Šimůnek et al., 1999) simuliert. Dabei sollten die Muster der Fließpfade, die nach dem Färbeversuch beobachtet worden waren, nachgebildet werden.

Der gewählte Ansatz verfolgte die Rekonstruktion der Belastungshistorie. Der gesamte Simulationszeitraum betrug 35 Jahre. Es wurden zwei Szenarien betrachtet:

- „Homogen“: Stoffeintrag in einen homogenen, nicht-hydrophoben Boden für 25 Jahre. Nachfolgend 10 Jahre ohne weiteren Stoffeintrag.
- „Hydrophob“: Stoffeintrag in einen homogenen Boden für 10 Jahre. Stoffverteilung zum Zeitpunkt $t = 10$ a als Anfangszustand für eine anschließende Simulation des Stofftransports über 15 Jahre in ein nicht-homogenes Profil mit hydrophober Oberflächenschicht und präferenziellem Fluss. Nachfolgend 10 Jahre ohne weiteren Stoffeintrag.

Als Stoff wurde ein Modellstoff mit fiktiven Sorptionseigenschaften gewählt.

Modellierung des Wasserflusses und des Stofftransports

Unter den Voraussetzungen, dass das Porensystem des Bodens unveränderlich, der Wassertransport in der Gasphase vernachlässigbar und die Bodenluft vollkommen mobil ist, kann die Modellierung des instationären Wasserflusses mit der Richards-Gleichung erfolgen (Flühler und Roth, 2003). Die verwendete Formulierung berücksichtigt die räumliche Abhängigkeit der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeit im zweidimensionalen Fall[†]:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[K \left(K_{ij}^A \frac{\partial h}{\partial x_j} + K_{iz}^A \right) \right] \quad (1)$$

x_i ($i=1,2$) räumliche Koordinaten ($i=1$ für horizontal, $i=2$ für vertikal)

Die ungesättigte hydraulische Leitfähigkeitsfunktion ist eine Funktion des Matrixpotentials und des räumlichen Bezugs (Koordinaten x, z):

$$K(h, x, z) = K_s(x, z) K_r(h, x, z) \quad (2)$$

In der Formulierung der Richards-Gleichung wurde kein Senkenterm, z.B. die Entnahme von Wasser aus dem System durch Pflanzenwurzeln, berücksichtigt, da die betrachtete Versuchsfläche frei von Vegetation ist.

Zur Beschreibung des reaktiven Stofftransports wird die Kontinuitätsgleichung mit der Flussgleichung zur Konvektions-Dispersions-Gleichung kombiniert:

$$\Theta R(c) \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Theta D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} \right) - q_i \frac{\partial c}{\partial x_i} \quad (3)$$

mit dem Retardationskoeffizienten $R(c)$, der den Sorptionsterm enthält, definiert als

$$R(c) = 1 + \frac{\rho}{\Theta} \frac{\partial s}{\partial c} \quad (4)$$

Aufbau des Modellgebiets

Das Modellgebiet bestand aus einer vertikalen Ebene mit den Abmessungen $200 \times 200 \text{ cm}^2$. Das generierte Finite-Elemente-Netz wies 4725 Dreieckselemente mit insgesamt 2443 Knoten auf. Es wurden

[†] Sämtliche in Gleichungen verwendete Variablen werden im Anhang erklärt.

drei Schichten mit unterschiedlichen bodenhydraulischen und -physikalischen Eigenschaften definiert, die sich an den Ergebnissen der bodenphysikalischen Untersuchungen an dem Versuchsstandort orientierten (Durner et al., 2002). Die Beschreibung der bodenhydraulischen Funktionen erfolgte mit der Parametrisierung nach Mualem-van Genuchten (van Genuchten, 1980) (Tab. 2). Eine Hysterese der bodenhydraulischen Eigenschaften wurde nicht berücksichtigt.

Tab. 2: Van-Genuchten-Parameter des Referenzzustands und Stofftransport- und Reaktionskennwerte, die in den Simulationen verwendet wurden.

Schicht	Tiefe	Van-Genuchten Parameter					d_B	D_L	K_d
		Θ_r	Θ_s	α	n	K_s			
	[cm]	[-]	[-]			[cm d ⁻¹]	[g cm ⁻³]	[cm]	[cm ³ g ⁻¹]
1	0-10	0,05	0,43	0,058	2	713	1,51	7	15
2	10-70	0,052	0,41	0,062	2,627	1000	1,56	2,8	7,5
3	70-200	0,02	0,36	0,051	2,65	850	1,7	2,5	1,5

Zur Implementierung einer kleinskaligen räumlichen Variabilität der hydraulischen Bodeneigenschaften wurde eine lineare Scaling-Prozedur verwendet (Vogel et al., 1991), die die jeweiligen bodenhydraulischen Kennwerte in Beziehung zum definierten Referenzzustand setzt. Dieses Vorgehen basiert auf dem Similar-Media-Konzept von Miller und Miller (1956). Skalierungsfaktoren für ungesättigte hydraulische Leitfähigkeit und Matrixpotential hängen dabei gemäß folgender Beziehung zusammen:

$$\alpha_K = \alpha_h^{-2} \quad \text{und} \quad \alpha_\Theta = 1$$

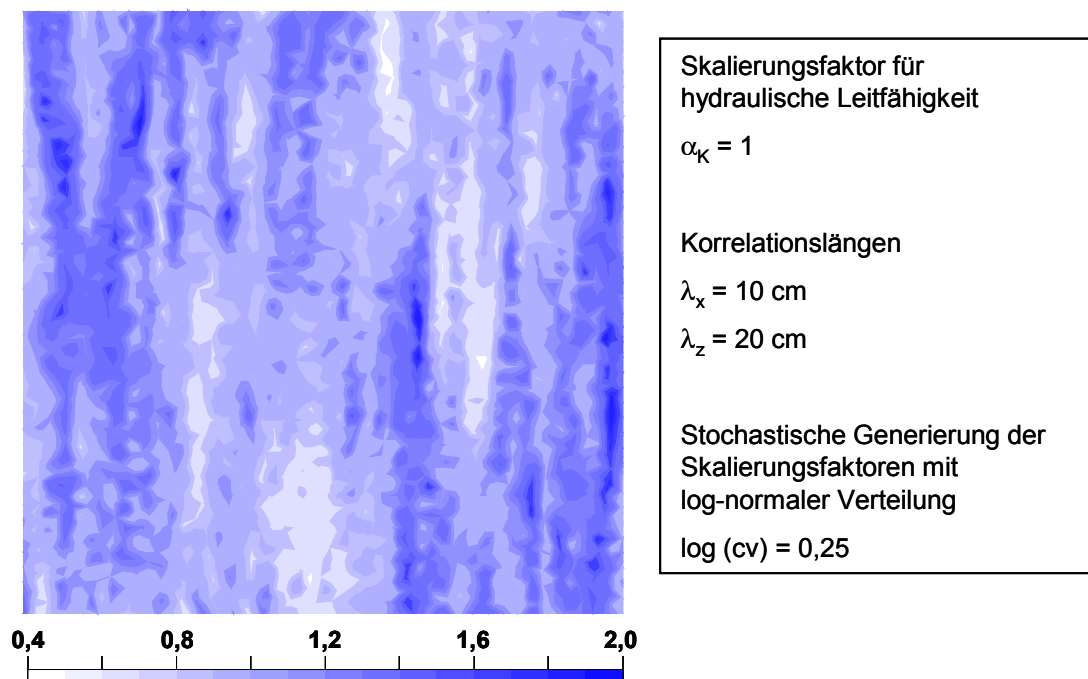


Abb. 4: Visualisierung der stochastisch generierten Verteilung der Skalierungsfaktoren der hydraulischen Leitfähigkeit innerhalb der Modellregion.

Es wurde eine Anisotropie der Heterogenität angenommen; die charakteristischen Ausdehnungen der

durch die Skalierung generierten Strukturen im Profil, ausgedrückt als Korrelationslängen, waren in vertikaler Richtung größer als in horizontaler. Die Skalierungsfaktoren wurden stochastisch verteilt (Abb. 4).

Die Hydrophobizität, die den präferenziellen Fluss an diesem Standort induziert, erlaubt nur eine punktuelle Infiltration, d.h. sie wirkt sich so aus, als ob weite Bereiche der Bodenoberfläche nur eine sehr geringe Leitfähigkeit hätten. Die unterstellte Persistenz der Fließfinger erlaubt vereinfachend ihre Nachbildung als starre Strukturen. Die modellhafte Realisierung der makroskopischen Fließstrukturen für die Simulation des Szenarios 2 wurde daher durch die nachträgliche Abgrenzung von Bereichen mit sehr niedrigem Skalierungsfaktor für die ungesättigte hydraulische Leitfähigkeit von $\alpha_K = 0,0001$ erreicht. In hydrophoben Böden findet an der Grenzschicht zwischen hydrophilen und hydrophoben Bodenzonen eine laterale Fließbewegung („distribution flow“) hin zu weniger hydrophoben Stellen statt (Ritsema et al., 1993; Dekker and Ritsema, 2000). Um im Modell direkt an der Bodenoberfläche lateralen Fluss zu ermöglichen, wurden die obersten fünf Zentimeter der Domain nachträglich mit einem Skalierungsfaktor von $\alpha_K = 100$ belegt (Abb. 5).

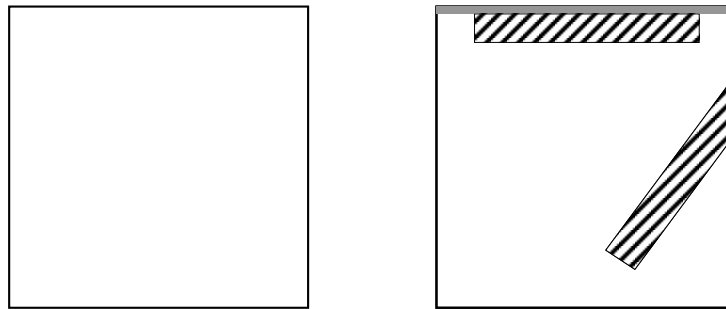


Abb. 5: Realisierung des präferenziellen Flusses. Links homogener, nicht-hydrophober Boden (mit kleinskaliger Variabilität), rechts hydrophobes Profil (mit kleinskaliger Variabilität und präferenziellem Fluss). Grau: Skalierungsfaktor 100, schraffiert: Skalierungsfaktor 0,0001, weiß: Gebiet mit stochastisch verteilten, Miller-Miller-ähnlichen hydraulischen Funktionen.

Sorptionsmodell

Zur Beschreibung der Sorptionsreaktionen wurde das Two-Site-Konzept angewendet, d.h. es kann zwischen spontaner und zeitabhängiger Gleichgewichtseinstellung zwischen Fest- und Lösungsphase unterschieden werden. In den in dieser Studie erstellten Simulationen wurde ein lineares Sorptionsmodell zugrunde gelegt.

$$s = K_d c \quad (5)$$

Es wurde angenommen, dass sämtliche Stoffsorptionsvorgänge ratenlimitiert verlaufen, d.h. dass eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Fest- und Lösungsphase zeitlich verzögert ist. Der Stoffaustausch, also Ad- und Desorption, wird als Kinetik erster Ordnung beschrieben:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \omega (s_{eq} - s) \quad (6)$$

Das Ausmaß der Zeitabhängigkeit wird durch den Ratenkoeffizienten erster Ordnung ω bestimmt und betrug im vorliegenden Falle $\omega = 0,01 \text{ d}^{-1}$ auf allen Sorptionsplätzen. Der Verteilungskoeffizient K_d zwischen Fest- und Lösungsphase wurde so gewählt, dass die Bindungskapazität des Bodens - in An-

lehnung an die experimentellen Ergebnisse (Abb. 1) - von oben nach unten im Profil abnahm (Tab. 2). Aufgrund der linearen Sorptionsisotherme ergibt sich für den Retardationskoeffizienten $R(c)$ in Gleichung (3):

$$R(c) = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_d \quad (7)$$

Senkenterme wie Abbauprozesse oder Entzug durch Pflanzenaufnahme wurden nicht berücksichtigt.

Rand- und Anfangsbedingungen

Am oberen Rand der Modellregion wurde eine atmosphärische Randbedingung angelegt, mit einer natürlichen Niederschlagsverteilung des Jahres 1995 an einer Wetterstation in der Nähe des Versuchsstandortes (Jahressumme: 537,3 mm). Das langjährige Niederschlagsmittel liegt an dieser Station bei 650-750 mm pro Jahr. Der Niederschlag wurde auf den Simulationszeitraum vervielfältigt. Verdunstung wurde nicht berücksichtigt. Exploratorische Simulationen mit den bodenhydraulischen Eigenschaften des Modellgebiets hatten eine Evaporation von ca. 25% des jährlichen Niederschlags ergeben. Der untere Rand wurde als „free drainage“ definiert, da am Versuchsstandort der Grundwasserspiegel deutlich unterhalb von 200 cm liegt. Die seitlichen Begrenzungen des Modellgebiets waren undurchlässig. Als Randbedingung für den Stoffeintrag wurde eine Flussrandbedingung (Cauchy-Randbedingung) verwendet. Der Stoffeintrag erfolgte mit dem Niederschlag in einer konstanten Konzentration von $100 \mu\text{g L}^{-3}$.

Der hydraulische Anfangszustand wurde über das Matrixpotential definiert mittels einer linearen Verteilung von h mit der Tiefe zwischen -50 cm Wassersäule (WS) am unteren Rand und -100 cm WS am oberen Rand. Die Stoffkonzentrationen im Profil sowohl in Lösungs- als auch in Festphase betrugen zu Beginn Null.

Ergebnisse

Abbildung 6 visualisiert exemplarisch die Fließwege im homogenen und im hydrophoben Profil.

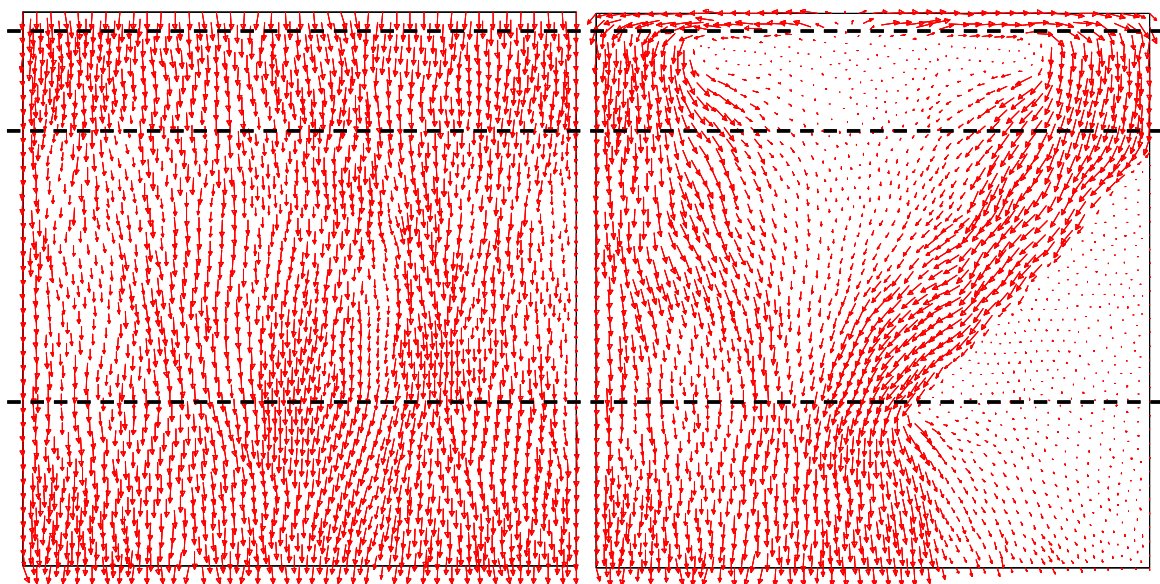


Abb. 6: Visualisierung der Fließwege im homogenen und im hydrophoben Profil. Gestrichelte Linien markieren die Positionen, an denen die horizontale Verteilung der Festphasengehalte bestimmt wurde (s. Abb. 9).

Während im homogenen Boden die Fließvorgänge gleichmäßig verteilt über die gesamte Breite der Modellregion ablaufen, wird das infiltrierende Wasser im hydrophoben Profil durch die wenig durchlässige oberflächennahe Struktur in die Randbereiche kanalisiert. Infolgedessen werden der linke Teil des Profils und die Zone entlang der gering leitfähigen Struktur, die sich am rechten Rand der Modellregion befindet, stark durchströmt. Die wenig durchlässigen Bereiche setzen die Durchströmung der darunter liegenden Zonen deutlich herab.

Der jährliche Stoffeintrag in das Modellgebiet wird gemäß der folgenden Gleichung berechnet:

$$S_{cum} = NS \cdot c_{in} \cdot x \quad (8)$$

Im vorliegenden Fall werden pro Jahr $1075 \mu\text{g cm}^{-1}$ in die Modelldomain eingetragen. Für den gesamten Modellierungszeitraum errechnet sich daraus ein Gesamteintrag von $26865 \mu\text{g cm}^{-1}$ (Abb. 7). Die über den Zeitraum von 35 Jahren ausgewaschene Stoffmenge liegt im hydrophoben Profil höher als im homogenen Vergleichsprofil.

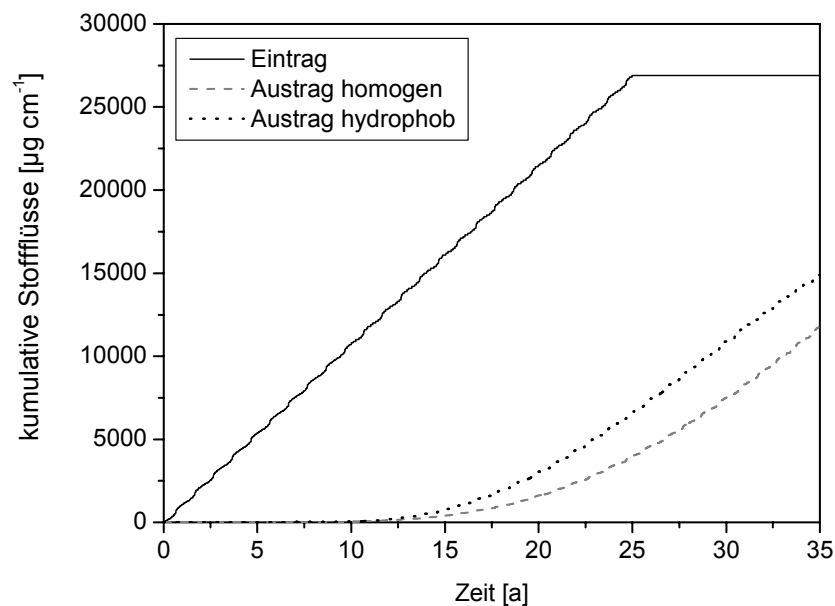


Abb. 7: Kummulative Stoffflüsse in bzw. aus der Modellregion.

Die Betrachtung der jährlichen Stoffausträge zeigt jedoch, dass im achten Jahr nach Ende des Stoffeintrags die pro Jahr aus dem hydrophoben Profil ausgetragenen Stoffmengen unter die des homogenen Profils absinken (Abb. 8).

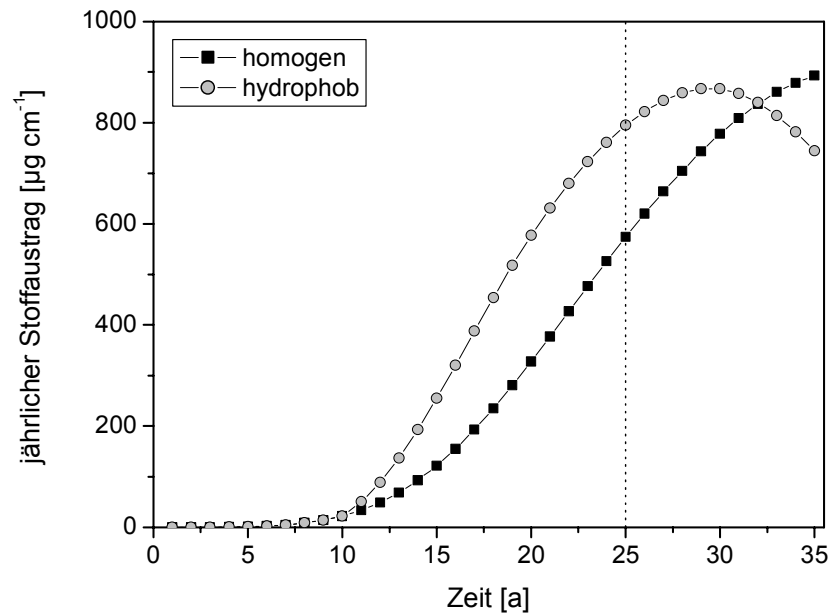


Abb. 8: Jährliche Stoffausträge aus der Modellregion. Gepunktete Linie markiert Ende des Stoffeintrags nach 25 Jahren.

Abbildung 9 zeigt für jede Schicht die Verteilung der Festphasengehalte nach 25 und nach 35 Jahren im homogenen und im hydrophoben Profil. Im homogenen Profil ist die horizontale Variabilität der Festphasengehalte relativ gering. Entsprechend der Definition der Sorptionseigenschaften nehmen die Gehalte von oben nach unten ab, solange der Stoffeintrag anhält. Nach Ende des Stoffeintrags, wenn nur noch eine Verlagerung innerhalb des Profils stattfindet, wandert die Belastung als Front durch das Profil. Nach 35 Jahren haben die Festphasengehalte in Schicht 1 stark abgenommen und sind bereits unter die Gehalte der Schicht 2 abgesunken. Schicht 3 stellt zu diesem Zeitpunkt eine Senke dar, im Vergleich zum Zustand zehn Jahre früher haben sich die adsorbierten Gehalte erhöht.

Die an der Festphase adsorbierten Stoffmengen in Schicht 1 des hydrophoben Bodens sind ähnlich groß wie im homogenen Vergleichsprofil. In den Schichten 2 und 3, die durch eine heterogene Verteilung der Fließpfade geprägt sind (Abb. 6), weisen die Festphasengehalte eine deutliche horizontale Variabilität auf. Dabei reichert sich der Stoff in den stark durchflossenen Bereichen an, während weniger stark durchströmte Zonen niedrigere Gehalte aufweisen. Sobald der Eintrag aufhört und nur noch eine Auswaschung erfolgt, kehrt sich die Situation um: Die an der Festphase adsorbierten Stoffgehalte haben in den Fließwegen deutlich abgenommen, wohingegen durch laterale Stofftransportvorgänge die Gehalte in den weniger stark durchflossenen Bereichen im Vergleich zu $t = 25$ a leicht angestiegen sind.

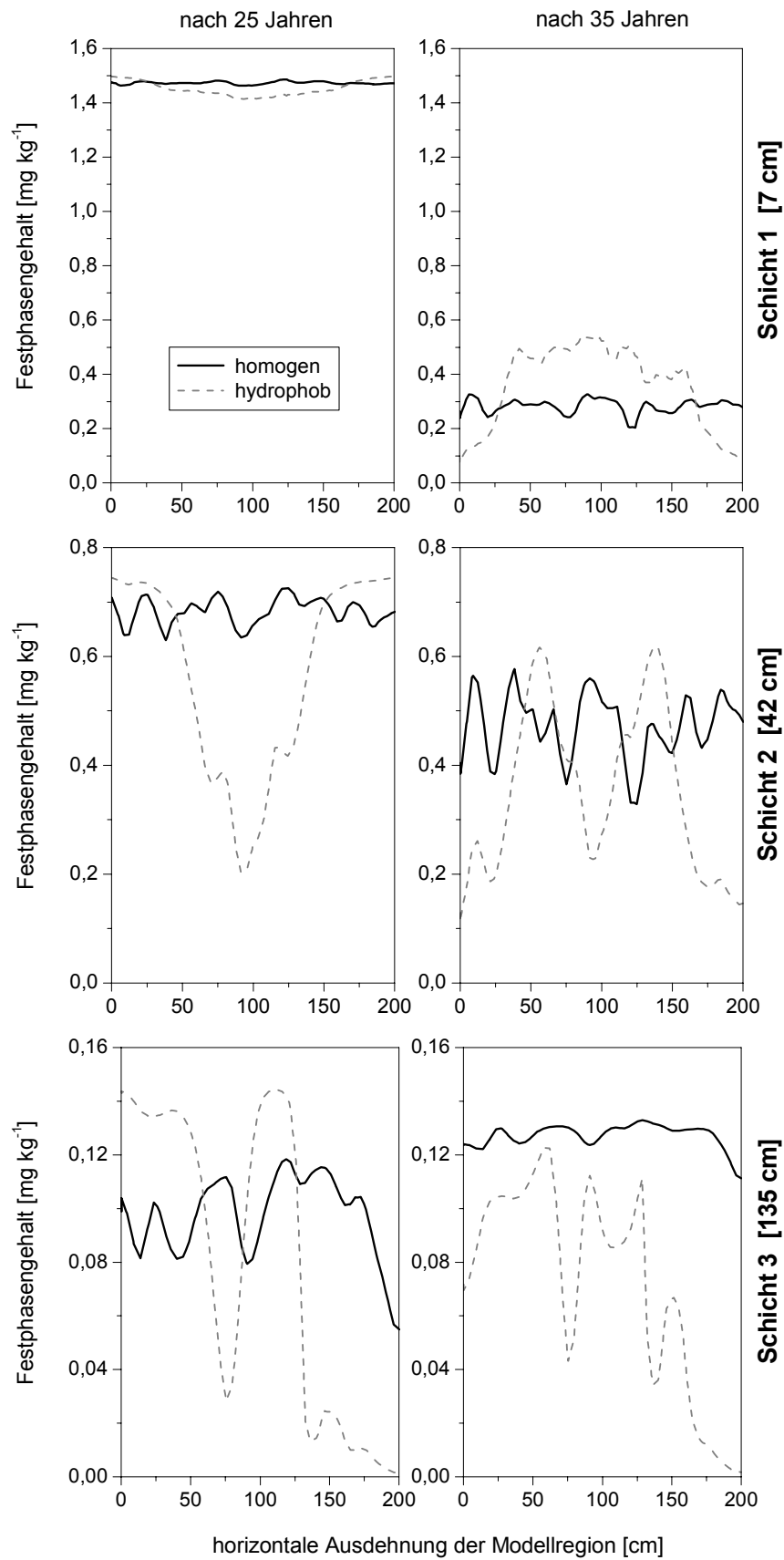


Abb. 9: Verteilung der Stoffgehalte in der Festphase entlang eines horizontalen Querschnitts durch die Modellregion des homogenen und des hydrophoben Profils (s. Abb. 6). Pro Schicht ein Querschnitt in Schichtmitte, jeweils für den Zustand nach 25 Jahren (links) und nach 35 Jahren (rechts).

In Abbildung 10 sind die Stoffkonzentrationen in der Lösungsphase entlang horizontaler Querschnitte dargestellt. Entsprechend der experimentellen Sickerwassererfassung wurden die Querschnitte in 100 cm und in 150 cm Tiefe angelegt. Es wurde exemplarisch der Zustand bei $t = 35$ Jahre gewählt. Die zu einem Zeitpunkt auftretenden Konzentrationen in einer Tiefe umspannen eine Größenordnung.

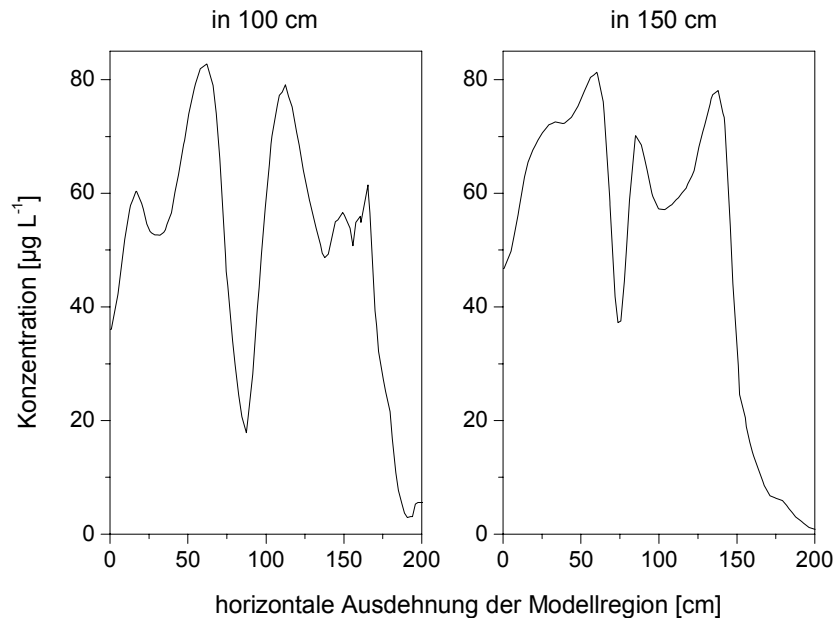


Abb. 10: Lösungskonzentrationen entlang horizontaler Querschnitte durch die Modellregion, links in 100 cm Tiefe, rechts in 150 cm Tiefe, zum Zeitpunkt $t = 35$ Jahre.

Diskussion

Der Wasserfluss über wenige bevorzugte Fließbahnen bewirkt im Vergleich zu einem Profil mit homogen verteiltem Wasserfluss eine Verengung des Fließquerschnitts und damit eine Zunahme der Abstandsgeschwindigkeit. Dieses wurde beispielsweise von Bauters et al. (1998) experimentell gezeigt. Die Konsequenz ist, dass im hydrophoben Profil große Stoffmengen schneller verlagert werden. Im Hinblick auf eine Verlagerung von Schadstoffen in das Grundwasser ist präferenzieller Fluss folglich als negativ zu beurteilen; die verlagerten Frachten und die sich bei dem Eintritt in das Grundwasser einstellenden Konzentrationen sind höher. Der präferenzielle Fluss setzt die Filterwirkung des Bodens herab, weil weite Bereiche der Bodenmatrix umflossen werden. Im homogenen Profil hingegen wird die Verweilzeit des infiltrierenden Wassers höher sein, wodurch Retentions- und Abbauprozesse wirksam werden können. Innerhalb der in dieser Studie betrachteten Szenarien wird deutlich, dass der Stoffaustrag im hydrophoben Boden zeitlich konzentrierter stattfindet, er erreicht sein Maximum früher als im homogenen Vergleichsprofil. Da der Stoffaustrag aus dem homogenen Profil kleiner ist, enthält das gesamte homogene Profil zum Zeitpunkt des Simulationsabschlusses eine höhere Stoffmenge, d.h. die Belastung des Bodens ist höher. Präferenzieller Fluss führt folglich gleichzeitig dazu, dass sich Schadstoffe in geringerem Umfang im Profil anreichern. Sobald nach Ende des Eintrags die Fließwege ausgewaschen sind, sinken die jährlichen Austragsmengen des hydrophoben Profils unter die des homogenen Vergleichsprofils. In dieser Phase geht das höhere Risiko für das Grundwasser von dem Boden ohne präferenziellen Fluss aus. Im hydrophoben Profil führt nun die geringe Durchströmung eines Großteils der belasteten Bodenzone dazu, dass die Auswaschung und die Verlagerung

von Schadstoffen stark verzögert ablaufen. Die Bodenbelastung wird gleichsam konserviert.

Die am Versuchsstandort beobachteten räumlichen Variabilitäten hinsichtlich Gesamtgehalte und Sickerwasserkonzentrationen können durch das präferenzielle Fließgeschehen erklärt werden (Abb. 9 und 10). Ritsema et al. (1993) wiesen in einem Sandboden mit hydrophobem Oberboden die Existenz persistenter Fließfinger nach und konnten in einem Tracerexperiment zeigen, dass die Lösungskonzentrationen selbst im hydrophilen Unterboden, trotz divergierender Fließfinger, räumlich stark variierten. Es muss einschränkend gesagt werden, dass die Übertragung der Simulationsergebnisse auf Freilandverhältnisse eine Vereinfachung bedeutet. Die horizontalen Querschnitte durch die Modellregion liefern nur eindimensionale Werte, während sowohl bei der Entnahme von Bodenproben als auch bei der Sickerwassersammlung mit 100 cm langen Saugrohren über mindestens zwei räumliche Dimensionen integriert wird.

Schlussfolgerungen

Der Transport von Schadstoffen über präferenzielle Fließpfade hat in Abhängigkeit der vorherrschenden Eintragssituation zwei gegensätzliche Wirkungen. Während eines andauernden Stoffeintrags ist mit einer Verlagerung hoher Stofffrachten zu rechnen. Sobald jedoch der Eintrag endet und die bevorzugten Fließbahnen ausgewaschen sind, werden belastete Bodenbereiche durch den präferenziellen Fluss effektiv vor einer Auswaschung geschützt.

Die Simulationsstudie hat darüber hinaus verdeutlicht, dass präferenzieller Fluss zu einer räumlichen Variabilität der Stoffverteilung in Fest- und Lösungsphase führt. Eine repräsentative Beprobung von Sickerwasser mittels punktueller Techniken wie Saugrohre und Saugkerzen und die Ableitung einer „typischen“ Sickerwasserkonzentration werden daher an derartigen Standorten stark erschwert.

Literatur

- Bauters, T.W.J., DiCarlo, D.A., Steenhuis, T.S. and Parlange, J.Y., 1998. Preferential flow in water-repellent sands. *Soil Science Society of America Journal*, 62(5): 1185-1190.
- Buczko, U., Bens, O. and Durner, W.. Spatial and temporal variability of water repellency in a sandy soil contaminated with tar oil and heavy metals. *Journal of Contaminant Hydrology*, eingereicht.
- Clothier, B.E., Vogeler, I. and Magesan, G.N., 2000. The breakdown of water repellency and solute transport through a hydrophobic soil. *Journal of Hydrology*, 231-232: 255-264.
- de Rooij, G.H., 2000. Modeling fingered flow of water in soils owing to wetting front instability: a review. *Journal of Hydrology*, 231-232: 277-294.
- Dekker, L.W. and Ritsema, C.J., 2000. Wetting patterns and moisture variability in water repellent Dutch soils. *Journal of Hydrology*, 231-232: 148-164.
- DIN EN 13346, 2001. Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor - Extraktionsverfahren mit Königswasser., Beuth Verlag, Berlin.
- Durner, W., Hopp, L., Buczko, U. und Peiffer, S., 2002. Durchführung von Säulenversuchen, Elutionen, Lysimeterversuchen und Stofftransportmodellierungen im Hinblick auf die Verfahrensoptimierung zur Sickerwasserprognose - Zweiter Zwischenbericht, Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth (unveröffentlicht).
- Flühler, H. und Roth, K., 2003. Physik der Ungesättigten Zone. Vorlesungsskript, Version 2003.1.

- Glass, R.J., Steenhuis, T.S. and Parlange, J.Y., 1989. Mechanism for Finger Persistence in Homogeneous, Unsaturated, Porous-Media - Theory and Verification. *Soil Science*, 148(1): 60-70.
- Hopp, L. und Peiffer, S.. Eignung von Elutionsverfahren zur Abschätzung der Mobilität von Arsen und Chrom. Vom Wasser, eingereicht.
- Hopp, L., Lipsius, K., Peiffer, S. and Durner, W.. Spatial and Temporal Variability of Arsenic and Chromium in Soil Solution at a Former Wood Preserving Site. *Journal of Contaminant Hydrology*, eingereicht.
- Jury, W.A., Elabd, H. and Resketo, M., 1986. Field-Study of Napropamide Movement through Unsaturated Soil. *Water Resources Research*, 22(5): 749-755.
- Kladivko, E.J., Vanscoyoc, G.E., Monke, E.J., Oates, K.M. and Pask, W., 1991. Pesticide and Nutrient Movement into Subsurface Tile Drains on a Silt Loam Soil in Indiana. *Journal of Environmental Quality*, 20(1): 264-270.
- Lipsius, K., 2004. Auswirkungen präferenziellen Flusses auf die Sickerwasserprognose. Diplomarbeit am Institut für Geoökologie, Abteilung Bodenkunde und Bodenphysik, Technische Universität Braunschweig (unveröffentlicht).
- Miller, E.E. and Miller, R.D., 1956. Physical Theory for Capillary Flow Phenomena. *Journal of Applied Physics*, 27(4): 324-332.
- Nieber, J.L., Bauters, T.W.J., Steenhuis, T.S. and Parlange, J.-Y., 2000. Numerical simulation of experimental gravity-driven unstable flow in water repellent sand. *Journal of Hydrology*, 231-232: 295-307.
- Ritsema, C.J. and Dekker, L.W., 1996. Water repellency and its role in forming preferred flow paths in soils. *Australian Journal of Soil Research*, 34(4): 475-487.
- Ritsema, C.J., Dekker, L.W., Hendrickx, J.M.H. and Hamminga, W., 1993. Preferential Flow Mechanism in a Water Repellent Sandy Soil. *Water Resources Research*, 29(7): 2183-2193.
- Ritsema, C.J., Steenhuis, T.S., Parlange, J.Y. and Dekker, L.W., 1996. Predicted and observed finger diameters in field soils. *Geoderma*, 70(2-4): 185-196.
- Scorza, R.P., Smelt, J.H., Boesten, J., Hendriks, R.F.A. and van der Zee, S., 2004. Preferential flow of bromide, bentazon, and imidacloprid in a dutch clay soil. *Journal of Environmental Quality*, 33(4): 1473-1486.
- Shipitalo, M.J. and Edwards, W.M., 1996. Effects of initial water content on macropore/matrix flow and transport of surface-applied chemicals. *Journal of Environmental Quality*, 25(4): 662-670.
- Šimůnek J., Šejna, M. and van Genuchten, M.Th., 1999. The HYDRUS-2D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media, Version 2.0. U.S. Salinity Laboratory, Riverside, California.
- Van Genuchten, M.T., 1980. A Closed-Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44(5): 892-898.
- Vogel, T., Cislerova, M. and Hopmans, J.W., 1991. Porous-Media with Linearly Variable Hydraulic-Properties. *Water Resources Research*, 27(10): 2735-2741.

Anhang

Symbole

c	Stoffkonzentration in Lösungsphase [$M L^{-3}$]
c_{in}	Stoffkonzentration im Niederschlag [$M L^{-3}$]
d_B	Lagerungsdichte im 2D-Modell [$M L^{-3}$]
C_l	Stoffmenge in Lösungsphase [$M L^{-1}$]
D_L	longitudinale Dispersivität [L]
h	Matrixpotential [L]
K	ungesättigte hydraulische Leitfähigkeit [$L T^{-1}$]
K_d	Verteilungskoeffizient zwischen Fest- und Lösungsphase [$L^3 M^{-1}$]
K^A	Anisotropie-Tensor [-]
K_{ij}^A	Komponenten von K^A
K_r	relative Leitfähigkeit [-]
K_s	gesättigte hydraulische Leitfähigkeit [$L T^{-1}$]
n	Exponent in der van-Genuchten-Parametrisierung („shape parameter“)
NS	jährliche Niederschlagsmenge [$L T^{-1}$]
s	Stoffkonzentration adsorbiert an der Festphase [$M M^{-1}$]
s_{eq}	Stoffkonzentration adsorbiert an der Festphase, im Gleichgewicht mit Lösungsphase
S_{cum}	kumulativer Stoffeintrag in 2D-Modellregion [$M L^{-1} T^{-1}$]
t	Zeit [T]
x	horizontale Ausdehnung der Modellregion [L]
α	Koeffizient in der van-Genuchten-Parametrisierung („scale parameter“) [L^{-1}]
α_K	Skalierungsfaktor für die ungesättigte hydraulische Leitfähigkeit
α_h	Skalierungsfaktor für das Matrixpotential
α_Θ	Skalierungsfaktor für den Wassergehalt
λ_x	horizontale Korrelationslänge [L]
λ_z	vertikale Korrelationslänge [L]
ρ	Lagerungsdichte [$M L^{-3}$]
Θ	volumetrischer Wassergehalt [$L^3 L^{-3}$]
Θ_r	Restwassergehalt [$L^3 L^{-3}$]
Θ_s	Sättigungswassergehalt [$L^3 L^{-3}$]
ω	Ratenkonstante erster Ordnung [T^{-1}]

Einheiten im Modell

Länge L	[cm]	Beachte:	
Masse M	[μg]	Lagerungsdichte d_B	[$g cm^{-3}$]
Zeit T	[d]	Verteilungskoeffizient K_d	[$cm^3 g^{-1}$]

6 Darstellung des Eigenanteils

Alle Einzelarbeiten haben von den zahlreichen, intensiven Diskussionen profitiert, die ich mit den beiden Projektleitern, Prof. Stefan Peiffer und Prof. Wolfgang Durner, geführt habe.

Das Bodenmaterial, das für die in den Einzelarbeiten A bis E beschriebenen Experimente verwendet wurde, wurde während einer Probenahmekampagne im Juni 2001, an der ich maßgeblich beteiligt war, entnommen.

Einzelarbeit A

Der Königswasseraufschluss, die Elutionsversuche und die selektiven Extraktionen wurden von mir bzw. unter meiner Anleitung von den technischen Angestellten des Lehrstuhls für Hydrologie durchgeführt. Die Bestimmung der Arsen- und Chromkonzentrationen wurde der Zentralen Analytik des BITÖK übertragen. Für die Darstellung, Auswertung und Interpretation der Ergebnisse bin ich verantwortlich.

Einzelarbeit B

Der Königswasseraufschluss, die selektiven Extraktionen und die Versuche zur Freisetzungskinetik wurden unter meiner Anleitung von den technischen Angestellten des Lehrstuhls für Hydrologie durchgeführt. Christina Hunkler untersuchte in ihrer Diplomarbeit (2003) die pH-abhängige Mobilisierung von Arsen und Chrom. Aus der Diplomarbeit von Margit Ranz (2002) wurden die Ergebnisse der Arsen- und Chromspezifizierung verwendet. Alle chemischen Analysen fanden in der Zentralen Analytik des BITÖK statt. Für die Darstellung, Auswertung und Interpretation der Ergebnisse bin ich verantwortlich.

Einzelarbeit C

Ich war in die Konzeption und die technische Realisierung des Säulenversuchs involviert. Die Versuche und die Probenaufbereitung wurden verantwortlich von mir unter Mithilfe der technischen Angestellten des Lehrstuhls für Hydrologie und einer wissenschaftlichen Hilfskraft durchgeführt. Die Perkolatproben wurden – außer in der Anfangsphase – von mir und den technischen Angestellten analysiert. Die Darstellung und Auswertung der Ergebnisse fallen in meine Verantwortung.

Einzelarbeit D

Idee, Umsetzung und Interpretation stammen von mir.

Einzelarbeit E

Die Bestimmung der Gesamtgehalte wurde unter meiner Anleitung von einer technischen Angestellten des Lehrstuhls für Hydrologie durchgeführt. Ich war an der Installation, der Wartung und dem Ausbau der Sickerwassererfassungsanlage beteiligt. Die Grundwassermessstelle wurde von mir in Zusammenarbeit mit Dr. Winfrid Gade installiert und von mir alleine betreut. Ebenso oblag mir die Analytik der Sickerwasser- und Grundwasserproben. Die Ergebnisse des Farbtracer-Versuchs wurden

der Diplomarbeit von Kai Lipsius (2004) entnommen. Dr. Uwe Buczko untersuchte die Hydrophobizität am Versuchsstandort (Buczko et al., eingereicht). Für die Darstellung, Auswertung und Interpretation der Ergebnisse bin ich verantwortlich.

Einzelarbeit F

Idee und Interpretation stammen von mir. Für die modellhafte Umsetzung gab mir Prof. Wolfgang Durner entscheidende Impulse.

Zitierte Referenzen

- Buczko, U., Bens, O. and Durner, W.. Spatial and temporal variability of water repellency in a sandy soil contaminated with tar oil and heavy metals. *Journal of Contaminant Hydrology*, eingereicht.
- Hunkler, C., 2003. Charakterisierung des mobilisierbaren Vorrats und der pH-abhängigen Freisetzung von Arsen und Chrom in einem kontaminierten Boden. Diplomarbeit am Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth (unveröffentlicht).
- Lipsius, K., 2004. Auswirkungen präferenziellen Flusses auf die Sickerwasserprognose. Diplomarbeit am Institut für Geoökologie, Abteilung Bodenkunde und Bodenphysik, Technische Universität Braunschweig (unveröffentlicht).
- Ranz, M., 2002. Untersuchungen zur Bindung von Chrom und Arsen an einem kontaminierten Boden. Diplomarbeit am Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth (unveröffentlicht).

Danksagung

Ich danke...

- Prof. Stefan Peiffer und Prof. Wolfgang Durner für ihre fortwährende Bereitschaft zu lebhaften und für mich sehr lehrreichen Diskussionen und das stete Interesse am Fortgang dieser Arbeit, für ihre Betreuung auch aus der Ferne, für die mir gewährten Möglichkeiten und Freiheiten und das in mich gesetzte Vertrauen;
- allen technischen Angestellten des Lehrstuhls für Hydrologie für die Unterstützung im Labor und Freiland und die Durchführung von Versuchen und Analysen;
- Dr. Uwe Buczko und Matthias Singer für die Zusammenarbeit im Projekt, durch die ich viel gelernt habe;
- Christina Hunkler, Margit Ranz und Kai Lipsius, die in ihren Diplomarbeiten für die von mir untersuchte Fragestellung wertvolle Erkenntnisse erarbeiteten und auch tatkräftig im Freiland bei der Sache waren;
- David Mercader für seine Mithilfe bei den Säulenversuchen;
- Mathias Göckede für die Erstellung mehrerer, sehr nützlicher FORTRAN-Routinen zur Auswertung der Simulationen;
- Dr. Winfrid Gade für die Unterstützung beim Ein- und Ausbau der Grundwassermessstelle;
- Dr. Michael Radke für die immer wieder prompt gewährte Hilfe bei EDV-Problemen;
- den Mitarbeitern der Zentralen Analytik des BITÖK für zahlreiche Analysen;
- dem Bayerischen Landesamt für Wasserwirtschaft für die Finanzierung des Forschungsprojektes, in dessen Rahmen ich diese Dissertation anfertigen konnte;
- Angelika Kölbl und besonders Mathias Göckede für das Korrekturlesen und ihre wertvollen Kommentare.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben. Diese oder eine gleichartige Doktorprüfung wurde von mir an keiner anderen Hochschule endgültig nicht bestanden.

Bayreuth, 2. Mai 2005

(Maria Luisa Hopp)